

**Beiträge zur Chemie des Bor- und
Aluminiumwasserstoffs**

Max Martin

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München



vorgelegt

von

Max Martin

aus

München

Januar 1959

Prüfungsausschuss

an

Präsident der Universität

an

Präsident der Universität

an

Präsident der Universität

Präsident



Präsident

an

Präsident der Universität

an

Präsident

Präsident

Berichterstatter: Prof. Dr.-Ing. E. Wiberg

Tag der mündlichen Prüfung: 25. FEB. 1959

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 1955 bis März 1958 im Institut für Anorganische Chemie der Universität München durchgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr.-Ing. E. Wiberg

möchte ich an dieser Stelle für mannigfache Anregungen, sowie für die bei der Durchführung dieser Arbeit bereitwilligst gewährte materielle Unterstützung herzlichst danken.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555221_0070

INHALTSÜBERSICHT

	Seite
<u>Teil A: Über die Umsetzung von Hydroxylamin mit Diboran</u>	1
<u>I. Aufgabenstellung</u>	1
1. Einführung	1
2. Diskussion der einschlägigen Arbeiten	2
3. Aufgabenstellung	4
<u>II. Beschreibung der Ergebnisse</u>	6
1. <u>Umsetzung von Trimethylhydroxylamin mit Diboran</u>	6
<u>a. Trimethylhydroxylamin</u>	6
α . Darstellung	6
β . Physikalische Eigenschaften	6
γ . Chemische Eigenschaften	7
<u>b. Das Addukt $\text{BH}_3 \cdot \text{NR}_2\text{OR}$</u>	7
α . Darstellung	7
β . Physikalische Eigenschaften	8
γ . Chemische Eigenschaften	8
<u>c. Pyrolyse des Addukts $\text{BH}_3 \cdot \text{NR}_2\text{OR}$</u>	8
α . Experimentelle Ergebnisse	8
aa. Regulärer Verlauf	8
bb. Irregulärer Verlauf	9
β . Deutung des Verlaufs der regulären Pyrolyse	10
aa. Intramolekulare Umlagerung des Trimethylhydroxylamins zu Dimethylaminocarbinol	10
bb. Reduktion	11
cc. Folgereaktionen	12
dd. Zusammenfassendes Reaktionsschema und Vergleich mit den Versuchsergebnissen	13
ee. Kritik	14
2. <u>Umsetzung von N,N-Diäthylhydroxylamin mit Diboran bzw. Lithiumboranat</u>	15
<u>a. N,N-Diäthylhydroxylamin</u>	16
α . Darstellung	16
β . Physikalische Eigenschaften	16
γ . Chemische Eigenschaften	16
<u>b. Umsetzung von N,N-Diäthylhydroxylamin mit Diboran</u>	17
α . Ohne Lösungsmittel	17
aa. Bei ca. -105°	17
bb. Bei -80°	17

	Seite
cc. Bei -65° bis -40°	18
dd. Bei -30°	18
ee. Bei Raumtemperatur	18
ff. Zusammenfassung	18
β . In Äther bei -80°	20
c. <u>Umsetzung von N,N-Diäthylhydroxylamin-hydrochlorid mit Lithiumboranat</u>	20
d. <u>Das Addukt $\text{BH}_3 \cdot \text{NR}_2\text{OH}$</u>	20
α . Darstellung	20
aa. Aus N,N-Diäthylhydroxylamin und Diboran	20
bb. Aus N,N-Diäthylhydroxylamin-hydrochlorid und Lithiumboranat	21
β . Physikalische Eigenschaften	21
γ . Chemische Eigenschaften	21
e. <u>Die Verbindung $\text{B}(\text{ONR}_2)_3$</u>	22
α . Darstellung	22
β . Physikalische Eigenschaften	22
γ . Chemische Eigenschaften	22
f. <u>Pyrolyse von $\text{BH}_3 \cdot \text{NR}_2\text{OH}$</u>	23
α . Experimentelle Ergebnisse	23
β . Die Verbindung $(\text{H}_2\text{B}-\text{O}-\text{NR}_2)_2$	24
aa. Darstellung	24
bb. Physikalische Eigenschaften	24
cc. Chemische Eigenschaften	24
<u>III. Diskussion und Ausblick</u>	26
<u>IV. Beschreibung der Versuche</u>	29
1. <u>Umsetzung von Trimethylhydroxylamin mit Diboran</u>	29
a. <u>Trimethylhydroxylamin</u>	29
Versuch 1: Darstellung und Reinigung von Trimethylhydroxylamin	29
Versuch 2: Physikalische Eigenschaften von Trimethylhydroxylamin	30
b. <u>Das Addukt $\text{BH}_3 \cdot \text{NR}_2\text{OR}$</u>	31
Versuch 3: Umsetzung von Trimethylhydroxylamin mit Diboran	31
Versuch 4: Reinigung und Dampfdruck des Addukts $\text{BH}_3 \cdot \text{NR}_2\text{OR}$	32
c. <u>Pyrolyse des Addukts $\text{BH}_3 \cdot \text{NR}_2\text{OR}$</u>	33

Versuch 5: Hydrolyse des Pyrolyseprodukts	33
Versuch 6: Fraktionierte Destillation des Pyrolyse-	
produkts	34
α . Ansatz I	34
β . Ansatz II	34
γ . Ansatz III	35
δ . Ansatz IV	37
Versuch 7: Irreguläre Pyrolyse	40
2. Umsetzung von N,N-Diäthylhydroxylamin mit Diboran	
bzw. Lithiumboranat	41
a. N,N-Diäthylhydroxylamin	41
Versuch 8: Darstellung und Reinigung des verwendeten	
N,N-Diäthylhydroxylamins. Dampfdrucke .	41
Versuch 9: Titration von N,N-Diäthylhydroxylamin ..	42
b. Umsetzung von N,N-Diäthylhydroxylamin mit Diboran unter	
verschiedenen Bedingungen	42
α . Hydrolyse und Pyrolyse des gesamten Reaktionsprodukts .	42
Versuch 10: Umsetzung bei -103° , -65° , -30° und	
$+20^{\circ}$. Hydrolyse des Reaktionsprodukts ...	42
Versuch 11: Umsetzung stöchiometrischer Mengen bei	
20° . Pyrolyse des Reaktionsprodukts	45
Versuch 12: Umsetzung in Äther. Pyrolyse des gesamten	
Reaktionsprodukts	46
β . Fraktionierte Destillation des Reaktionsprodukts	47
Versuch 13: Umsetzung bei -65° und $+20^{\circ}$. Fraktio-	
nierte Destillation des Reaktionsprodukts ..	47
Versuch 14: Umsetzung bei -40° . Fraktionierte Destil-	
lation des Reaktionsprodukts	50
Versuch 15: Umsetzung bei -105° und -50° . Fraktio-	
nierte Destillation des Reaktionsprodukts ..	51
Versuch 16: Umsetzung bei -105° und -80° . Fraktio-	
nierte Destillation des Reaktionsprodukts ..	51
Versuch 17: Umsetzung in Äther. Fraktionierte Destil-	
lation des Reaktionsprodukts	54
c. Umsetzung von N,N-Diäthylhydroxylamin-hydrochlorid	
mit Lithiumboranat	56
Versuch 18: Umsetzung in Äther und fraktionierte Destil-	
lation des Reaktionsprodukts	56
d. Pyrolyse isolierter Addukte $\text{BH}_3 \cdot \text{NR}_2\text{OH}$ verschiedenen	
Reinheitsgrads	57

Versuch 19: Pyrolyse eines Addukts der Zusammen-	
setzung $\text{BH}_3 \cdot 0.6 \cdot 1.33 \text{NR}_2\text{OH}$	57
Versuch 20: Pyrolyse eines Addukts der Zusammen-	
setzung $\text{B}_{1.06}\text{H}_3 \cdot 0.95 \text{NR}_2\text{OH}$	58
Versuch 21: Pyrolyse eines Addukts der Zusammen-	
setzung $\text{B}_{1.02}\text{H}_3 \cdot 0.99 \text{NR}_2\text{OH}$.	
$\text{N}, \text{N}, \text{N}', \text{N}'$ -Tetraäthyl-cycloboroxazan ...	60
Versuch 22: Explosive Pyrolyse eines Addukts der	
Zusammensetzung $\text{B}_{1.02}\text{H}_3 \cdot 0.99 \text{NR}_2\text{OH}$...	62
<u>e. Molgewichte</u>	62
Versuch 23: Molgewicht des Addukts $\text{BH}_3 \cdot \text{NR}_2\text{OH}$	62
Versuch 24: Molgewicht der Verbindung $\text{B}(\text{ONR}_2)_3$	63
Versuch 25: Molgewicht des Boroxazan-Derivats	
$(\text{H}_2\text{B}-\text{O}-\text{NR}_2)_2$	64
<u>3. Analysenmethoden</u>	65
a. Abfüllen und Einwiegen der Substanzen.	65
b. Hydrolyse	66
c. Bestimmung der entstandenen Gase	67
d. Bestimmung der entstandenen Amine und Hydroxylamine ...	68
e. Bestimmung der entstandenen Borsäure	69
f. Prüfung und Kritik der Analysenergebnisse	69
<u>Teil B: Über Organoaluminiumhydride</u>	71
<u>I. Einführung und Aufgabenstellung</u>	71
<u>II. Beschreibung der Ergebnisse</u>	72
<u>1. Organoaluminiumchloride</u>	72
<u>a. Äthylaluminiumchloride</u>	72
<u>b. Phenylaluminiumchloride</u>	72
α . Monophenylaluminiumchlorid	72
aa. Darstellung	72
bb. Eigenschaften	73
β . Diphenylaluminiumchlorid	73
aa. Darstellung.	73
bb. Eigenschaften	73
γ . Aluminiumtriphenyl	74
δ . Ätherate	74
aa. Darstellung	74
bb. Eigenschaften	74
ϵ . Molgewichte	75

2. Umsetzung von Organoaluminiumchloriden	
<u>mit Alkalihydriden in Äther</u>	75
a. Die Verbindung LiAlPhH_3	76
b. Die Verbindung $\text{LiAlPh}_2\text{H}_2$	76
c. Die Verbindung LiAlPh_3H	76
3. Umsetzung von Organoaluminiumchloriden mit Alkalihydriden	
<u>in Benzol oder Petroläther</u>	76
a. Umsetzung von Aluminiumtriphenyl mit Lithiumhydrid ...	77
b. Umsetzung von Aluminiumdiphenylchlorid	
<u>mit Lithiumhydrid</u>	77
α . Bei Raumtemperatur	77
aa. Überschuss an Lithiumhydrid	77
bb. Stöchiometrische Mengen	77
cc. Die Verbindung AlPh_2H	78
dd. Umsetzung von $\text{LiAlPh}_2\text{H}_2$ mit AlPh_2Cl	78
β . Bei 80°	78
γ . Deutung	78
c. Umsetzung von Aluminiumdiphenylchlorid mit Natrium-	
<u>hydrid</u>	81
d. Umsetzung von Aluminiumphenyldichlorid	
<u>mit Lithiumhydrid</u>	81
α . Bei 7° und Raumtemperatur	81
β . Unter Rückfluss	82
e. Umsetzung von Aluminiumdiäthylchlorid	
<u>mit Alkalihydriden</u>	83
α . Bei 20°	83
β . Unter Rückfluss	83
γ . Bei 120°	83
f. Umsetzung von Aluminiumäthylchlorid mit Alkalihydriden	
α . Bei 0°	84
β . Bei 20°	84
4. Zusammenfassung zu 1-3	85
a. Löslichkeitstabelle	85
b. Temperatur und Versuchsdauer, bei denen gerade noch	
<u>quantitative Umsetzung mit Lithiumhydrid in Benzol erfolgt</u>	86
c. Theoretische Deutung der Hydrierungen	86
α . Primärschritt jeder Hydrierung	86
β . Zerfall der Additionsverbindung	86
γ . Stärke der Lewissäuren AlX_3	87
δ . Erwartungen auf Grund dieser Anschauungen und Vergleich	
<u>mit Versuchsergebnissen</u>	87

5. Umsetzung von Lithiumphenyl mit Aluminiumhydrid und Lithiumalanat in Äther	91
a. Das System Lithiumphenyl/Aluminiumwasserstoff	91
α . Konduktometrische Titration	91
β . Die Verbindung $\text{Li}_2\text{AlPh}_2\text{H}_3$	91
γ . Die Verbindung LiAlPhH_3	92
δ . Umsetzung von Lithiumphenyl mit überschüssigem Aluminiumwasserstoff	92
ϵ . Umsetzung von überschüssigem Lithiumphenyl mit Aluminiumwasserstoff	93
b. Das System Lithiumphenyl/Lithiumalanat	93
α . Konduktometrische Titration	93
β . Umsetzung von Lithiumphenyl mit Lithiumalanat	94
aa. Experimentelle Ergebnisse	94
bb. Deutung	94
6. Amin-Addukte von Organoaluminiumverbindungen	95
a. Organoaluminiumchlorid-Aminat	95
α . Die Verbindung $\text{AlEtCl}_2 \cdot \text{NEt}_3$	95
β . Die Verbindung $\text{AlEt}_2\text{Cl} \cdot \text{NMe}_3$	95
γ . Die Verbindung $\text{AlPh}_2\text{Cl} \cdot \text{NMe}_3$	95
δ . Die Verbindung $\text{AlPh}_2\text{Cl} \cdot \text{NEt}_3$	96
b. Umsetzung der Aminat mit Lithiumhydrid	96
α . Hydrierung von $\text{AlEtCl}_2 \cdot \text{NEt}_3$ mit LiH	96
β . Hydrierung von $\text{AlEt}_2\text{Cl} \cdot \text{NMe}_3$ mit LiH	96
γ . Deutung	97
c. Umsetzung von Organoaluminiumhydriden mit Aminen ..	97
Die Verbindung $\text{AlPh}_2\text{H} \cdot \text{NMe}_3$	97

III. Beschreibung der Versuche

1. Organoaluminiumchloride	98
a. Äthylaluminiumchloride	98
Versuch 1: Darstellung des verwendeten Äthylalumi- niumchlorids	98
b. Phenylaluminiumchloride	98
α . Monophenylaluminiumchlorid	98
Versuch 2: Darstellung von Monophenylaluminium- chlorid	98
Versuch 3: Disproportionierung von Monophenyl- aluminiumchlorid bei der Vakuum- destillation	99
β . Diphenylaluminiumchlorid	100

Versuch 4: Darstellung von Diphenylaluminiumchlorid .	100
aa. Kristallisation aus Benzol	100
bb. Isolierung mittels Vakuumdestillation . .	101
Versuch 5: Disproportionierung von Diphenylaluminiumchlorid bei der Vakuumdestillation	101
f. Aluminiumtriphenyl	102
Versuch 6: Darstellung und Reinigung von Aluminiumtriphenyl	102
g. Ätherate	103
Versuch 7: Darstellung von Monophenylaluminiumchlorid-Ätherat	103
Versuch 8: Darstellung von Diphenylaluminiumchlorid-Ätherat	105
ε. Molgewichte	106
Versuch 9: Molgewicht von Monophenylaluminiumchlorid in Benzol	106
Versuch 10: Molgewicht von Diphenylaluminiumchlorid in Benzol	107
Versuch 11: Molgewicht von Monophenylaluminiumchlorid-Ätherat	108
<u>2. Umsetzung von Organoaluminiumchloriden mit</u>	
<u>Lithiumhydrid in Äther</u>	108
a. Die Verbindung LiAlPh_3	108
Versuch 12: Umsetzung von Monophenylaluminiumchlorid mit Lithiumhydrid in Äther	108
Versuch 13: Umsetzung von Monophenylalan mit Lithiumhydrid in Äther	109
b. Die Verbindung $\text{LiAlPh}_2\text{H}_2$	110
Versuch 14: Umsetzung von Diphenylaluminiumchlorid mit Lithiumhydrid in Äther	110
Versuch 15: Molgewicht der Verbindung $\text{LiAlPh}_2\text{H}_2$ in Äther	110
c. Die Verbindung LiAlPh_3H	111
Versuch 16: Umsetzung von Aluminiumtriphenyl mit Lithiumhydrid in Äther	111
aa. Bei Raumtemperatur	111
bb. Bei 34°	112
<u>3. Umsetzung von Organoaluminiumchloriden mit Alkalihydriden in Benzol oder Petroläther</u>	112

	Seite
a. <u>Umsetzung von Aluminiumtriphenyl mit Lithiumhydrid</u> . .	112
Versuch 17: Umsetzung von Aluminiumtriphenyl mit Lithiumhydrid in Benzol bei Raum- temperatur	112
Versuch 18: Umsetzung von Aluminiumtriphenyl mit Lithiumhydrid in Benzol bei 80° . . .	113
b. <u>Umsetzung von Aluminiumdiphenylchlorid</u> <u>mit Lithiumhydrid</u>	113
Versuch 19: Umsetzung von Aluminiumdiphenylchlorid mit überschüssigem Lithiumhydrid in Benzol bei 20°	113
Versuch 20: Umsetzung von Aluminiumdiphenylchlorid mit stöchiometrischen Mengen Lithium- hydrid in Benzol bei 20°. Die Verbindung AlPh ₂ H	114
Versuch 21: Umsetzung von Aluminiumdiphenylchlorid mit Lithiumhydrid in Benzol bei 80° . . .	115
c. <u>Umsetzung von Diphenylaluminiumchlorid mit Natrium-</u> <u>hydrid</u>	117
Versuch 22: Umsetzung von Diphenylaluminium- chlorid mit Natriumhydrid in Benzol . . .	117
d. <u>Umsetzung von Aluminiumphenyldichlorid mit</u> <u>Lithiumhydrid</u>	117
Versuch 23: Umsetzung von Aluminiumphenyl- dichlorid mit Lithiumhydrid in Benzol bei 7°	117
Versuch 24: Umsetzung von Aluminiumphenyl- dichlorid mit Lithiumhydrid in Benzol bei Raumtemperatur	118
Versuch 25: Umsetzung von Aluminiumphenyl- dichlorid mit Lithiumhydrid in Benzol bei 80°	119
Versuch 26: Umsetzung von Aluminiumphenyldichlorid mit Lithiumhydrid in Petroläther bei 20° .	119
Versuch 27: Umsetzung von Aluminiumphenyldichlorid mit Lithiumhydrid in Petroläther bei 95° .	120
e. <u>Umsetzung von Aluminiumdiäthylchlorid</u> <u>mit Alkalihydriden</u>	121
Versuch 28: Umsetzung von Aluminiumdiäthyl- chlorid mit Lithiumhydrid in Benzol bei Raumtemperatur	121

Versuch 29: Umsetzung von Aluminiumdiäthylchlorid mit Natriumhydrid in Benzol bei Raumtemperatur	121
Versuch 30: Umsetzung von Aluminiumdiäthylchlorid mit Lithiumhydrid bei Raumtemperatur in Petroläther	122
Versuch 31: Umsetzung von Aluminiumdiäthylchlorid mit Lithiumhydrid in Benzol bei 80 ⁰ und 120 ⁰	122
Versuch 32: Umsetzung von Aluminiumdiäthylchlorid mit Lithiumhydrid in Petroläther bei 90 ⁰ und 120 ⁰	123
Versuch 33: Umsetzung von Diäthylalan und Aluminiumtriäthyl mit Lithiumhydrid in Benzol	123
<u>f. Umsetzung von Aluminiumäthylchlorid mit Alkalihydriden</u>	124
Versuch 34: Umsetzung von Aluminiumäthylchlorid mit Lithiumhydrid in Benzol bei 0 ⁰	124
Versuch 35: Umsetzung von Aluminiumäthylchlorid mit Lithiumhydrid in Benzol bei Raumtemperatur	124
Versuch 36: Umsetzung von Aluminiumäthylchlorid mit Natriumhydrid in Benzol bei Raumtemperatur	126
Versuch 37: Umsetzung von Aluminiumäthylchlorid mit Lithiumhydrid in Petroläther bei 0 ⁰ und 20 ⁰	126
Versuch 38: Umsetzung von Aluminiumäthylchlorid mit Lithiumhydrid in Petroläther bei Raumtemperatur	127
<u>4. Umsetzung von Lithiumphenyl mit Aluminiumwasserstoff und Lithiumalanat in Äther</u>	128
<u>a. Das System Lithiumphenyl/Aluminiumwasserstoff</u>	128
Versuch 39: Konduktometrische Titration des betrachteten Systems	128
Versuch 40: Die Verbindung $2 \text{LiPh} \cdot \text{AlH}_3 = \text{Li}_2\text{AlPh}_2\text{H}_3$	130
Versuch 41: Die Verbindung $\text{LiPh} \cdot \text{AlH}_3 = \text{LiAlPhH}_3$...	130
Versuch 42: Umsetzung von überschüssigem Lithiumphenyl mit Aluminiumwasserstoff	131

	Seite
b. Das System Lithiumphenyl/Lithiumalanat	132
Versuch 43: Konduktometrische Titration einer Lithiumphenyllösung mit Lithiumalanat in Äther	132
Versuch 44: Umsetzung von Lithiumphenyl mit Lithiumalanat	134
5. Amin-Addukte von Organoaluminiumverbindungen	135
a. Organoaluminiumchlorid-Aminate	135
Versuch 45: Umsetzung von Aluminiumäthylchlorid mit Triäthylamin	135
Versuch 46: Umsetzung von Aluminiumdiäthylchlorid mit Trimethylamin	135
Versuch 47: Umsetzung von Aluminiumdiphenylchlorid mit Trimethylamin	136
Versuch 48: Umsetzung von Aluminiumdiphenylchlorid mit Triäthylamin	137
b. Umsetzung der Amine mit Lithiumhydrid	138
Versuch 49: Hydrierung von $\text{AlEtCl}_2 \cdot \text{NEt}_3$ mit Lithiumhydrid	138
Versuch 50: Hydrierung von $\text{AlEt}_2\text{Cl} \cdot \text{NMe}_3$ mit Lithiumhydrid	139
c. Umsetzung von Organoaluminiumhydriden mit Aminen ...	140
Versuch 51: Umsetzung von Diphenylalan mit Trimethylamin	140
6. Allgemeine Versuchsführung und Analysenmethoden	141
a. Handhabung der Substanzen	141
α . Wägung	141
β . Hydrierungen	141
γ . Molekulargewichtsbestimmungen	142
b. Hydrolyse	143
c. Bestimmung der entstandenen Gase	143
d. Bestimmung der Amine	143
e. Bestimmung von Lithium, Chlor und Aluminium	144
f. Bestimmung weiterer Bestandteile und Kontrolle der Ergebnisse	145

<u>C. Zusammenfassung</u>	147
I. <u>Über die Umsetzung von Hydroxylamin mit Diboran</u>	147
1. <u>Umsetzung von Trimethylhydroxylamin mit Diboran</u>	147
2. <u>Umsetzung von N,N-Diäthylhydroxylamin mit Diboran</u>	148
II. <u>Über Organoaluminiumhydride</u>	151
1. <u>Phenylaluminiumchloride</u>	151
2. <u>Umsetzung von Organoaluminiumchloriden mit</u> <u>Alkalihydriden in Äther</u>	152
3. <u>Umsetzung von Organoaluminiumchloriden mit Alkalihydriden</u> <u>in Benzol oder Petroläther</u>	152
4. <u>Umsetzung von Lithiumphenyl mit Aluminiumhydrid</u> <u>und Lithiumalanat in Äther</u>	155
5. <u>Amin-Addukte von Organoaluminiumverbindungen</u>	156
<u>D. Literatur</u>	158

Teil A

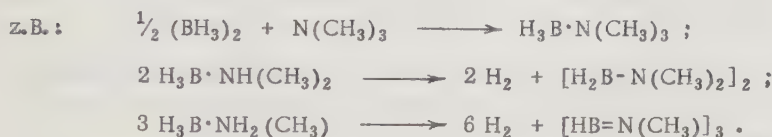
Über die Umsetzung von Hydroxylamin mit Diboran

I. Aufgabenstellung

1. Einführung

Die Untersuchungen der letzten Jahre haben unsere Kenntnis der Borchemie stark erweitert. Insbesondere die Reaktionen der Borwasserstoffe mit Aminen waren Gegenstand zahlreicher Arbeiten.

Durch Addition von Borwasserstoff BH_3 an das freie Elektronenpaar von Aminen NR_3 (R = Kohlenwasserstoffrest oder Wasserstoff) entstehen Borazane $\text{H}_3\text{B} \cdot \text{NR}_3$. Diese spalten bei erhöhter Temperatur in einer intramolekularen Redox-Reaktion elektronegativen „Hydridwasserstoff“ und elektropositiven „Aminwasserstoff“ als molekularen, neutralen Wasserstoff ab und gehen in Borazene $(\text{H}_2\text{B} - \text{NR}_2)_x$ und weiterhin Borazine $(\text{HB} = \text{NR})_y$ von wechselndem Polymerisationsgrad x und y über,



Eine analoge Alkan- statt Wasserstoff-Abspaltung erfolgt nur, wenn die Alkylgruppe am Bor sitzt:

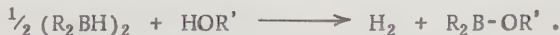


Die Reaktion



lässt sich dagegen nicht verwirklichen.

In analoger Weise wie mit dem „Aminwasserstoff“ reagiert der elektronegative „Hydridwasserstoff“ auch mit dem stark elektropositiven Wasserstoff einer Hydroxylgruppe unter Wasserstoffentwicklung und Ausbildung einer Bor-Sauerstoff-Bindung^{+) :}



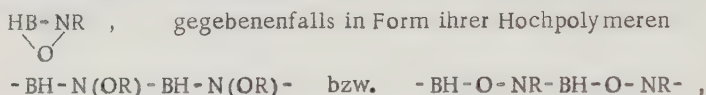
^{+) Die entsprechende Reaktion $\text{R}_3\text{B} + \text{HOH} \longrightarrow \text{RH} + \text{R}_2\text{BOH}$ erfolgt nur schwer, während die beiden Methylborsäuren gegen Hydrolyse nach}



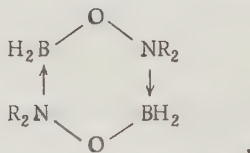
völlig beständig sind und nur durch starke Oxydationsmittel zerstört werden können.

Von besonderem Interesse war daher die Umsetzung von Diboran mit Hydroxylamin und dessen Derivaten, die gleichzeitig positiven Amin- und positiven Hydroxyl-Wasserstoff enthalten.

Beim Hydroxylamin ist vor allem der basische Charakter hervortretend, wobei die Salzbildung analog den Aminen über das freie Elektronenpaar am Stickstoff erfolgt. Andererseits kennen wir auch Verbindungen, die auf saure Eigenschaften hinweisen, z.B. $(H_2N-O-Hg)X$ ($X = \text{Anion}$). Bei den geplanten Umsetzungen waren demgemäss primär Addukte der Form $H_3B \cdot NR_2OR$ oder $H_3B \cdot ORNR_2$ zu erwarten. Soweit es sich bei R um Wasserstoff handelte, sollte eine Wasserstoffabspaltung zu Verbindungen des Borazen-Typs $(H_2B-NROR)_x$ oder Boroxen-Typs $(H_2B-O-NR_2)_x$ führen. Weitere Wasserstoffabspaltung liess die Verbindungstypen $(HB=NOR)_x$ bzw.



sowie gemischte Typen verschiedenen cyclischen, geradkettigen oder vernetzten Polymerisationsgrads erwarten. Insbesondere lag die Entstehung von Verbindungen der Struktur



die zu Dioxanderivaten isoster sind, im Bereich der Möglichkeit.

2. Diskussion der einschlägigen Arbeiten

Soweit uns bekannt ist, erschien bisher nur eine Arbeit auf diesem Gebiet¹⁾, sowie ein vereinzelter Hinweis²⁾. Eine angekündigte umfassende Veröffentlichung³⁾ blieb bisher aus. Etliche Vorversuche wurden am hiesigen Institut von H. NÖTH durchgeführt.

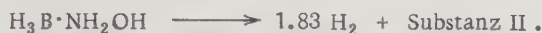
R.W. PARRY u. D.H. CAMPBELL¹⁾, sowie H. NÖTH setzten Diboran mit Hydroxylamin um. Schon bei tiefer Temperatur war jedoch die Umsetzung der lösungsmittelfreien Reaktionspartner von explosivem Charakter, weswegen die genannten Autoren in ätherischer Lösung arbeiteten. Schon bei -112° setzten sich die Reaktionspartner gemäss den erstgenannten Autoren in Äther etwa im stöchiometrischen Verhältnis der Gleichung



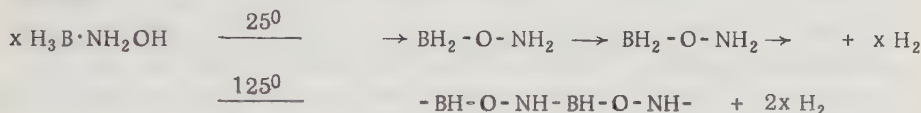
um. Bei ca. -78° begann eine deutliche Wasserstoffentwicklung, die jedoch erst bei Raumtemperatur etwa der Gleichung



entsprach. Bei höherer Temperatur (25° - 125°) spaltete das feste Reaktionsprodukt I weiterhin Wasserstoff ab bis zum Maximalwert der Gleichung



Die Substanzen I und II wurden in erster Linie auf ihre Löslichkeit untersucht. Nur I entwickelte mit Wasser, Methanol oder Äthanol Wasserstoff. Analysen oder ein Versuch, mittels Fraktionierverfahren eine Aufarbeitung zu erzielen, wurden nicht ausgeführt. Die im folgenden Kapitel beschriebenen eigenen Arbeiten machen es wahrscheinlich, dass die Umsetzungen nicht etwa nach dem einfachen Schema



oder auch unter cyklischer Polymerisation verlaufen, sondern dass eine Unzahl von Nebenreaktionen, vor allem eine Reduktion des Hydroxylamins zu Ammoniak stattfindet. Hierfür spricht auch die in weiten Grenzen schwankende Wasserstoffentwicklung bei den Versuchen. Gestützt wird diese Ansicht weiter durch die von H. NÖTH geführten Vorversuche, der in einem bei Raumtemperatur hergestellten, zu Substanz I analogen Reaktionsprodukt nach der Hydrolyse kein Hydroxylamin nachweisen konnte. Immerhin ist es auf Grund eines Vergleichs der Reaktionstemperaturen mit denen des folgenden Abschnitts wahrscheinlich, dass die primäre Wasserstoffabspaltung durch Reaktion der Hydroxylgruppe mit einem Hydrid-Wasserstoffatom erfolgt und erst bei höherer Temperatur weitere Umsetzungen ablaufen¹⁾.

Die Vielzahl der Reaktionsmöglichkeiten am Molekül des Hydroxylamins zwang demgemäss zu einer Einschränkung durch Verwendung organischer Derivate. R. W. PARRY u. D. H. CAMPBELL¹⁾ führten daher Untersuchungen über die Reaktion von Diboran mit O-Methyl-hydroxylamin durch. Schon bei tiefen Temperaturen (-112°) erfolgte wiederum eine Addition im Sinne der Gleichung



¹⁾ Siehe hierzu jedoch II/2/d/γ, Seite 21.

Erst zwischen 00° und 70° begann eine deutliche Wasserstoffentwicklung, die bei 70° etwa der Gleichung



und nach weiterem kontinuierlichem Verlauf bei 215° etwa der Gleichung



entsprach. Der kontinuierliche Verlauf der Wasserstoffentwicklung schien dabei einem durch die letzte Gleichung wiedergegebenen Grenzwert zuzustreben. Dagegen konnte die Reaktion auch schon bei tieferen Temperaturen explosionsartig verlaufen (z.B. bei 90°). Auch bei diesen Versuchen zeigte sich eine schwankende Wasserstoffentwicklung. Die isolierten Substanzen III und IV setzten sich jeweils aus einem Haupt- und mehreren Nebenbestandteilen zusammen, die durch Destillation getrennt wurden. Die mitgeteilten qualitativen Eigenschaften machen im Verein mit der Darstellungsgleichung für den Hauptbestandteil der Substanz III die Formel $(\text{H}_2\text{B} - \text{NHOR})_x$ von verschiedenem, versuchsabhängigem Polymerisationsgrad x wahrscheinlich. Da auch bei diesen Umsetzungen Analysen der Reaktionsprodukte fehlen, kann dies jedoch nicht als bewiesen gelten. Auch hier müssen wir auf Grund der im folgenden Kapitel am Beispiel des Trimethylhydroxylamins mitgeteilten Erscheinungen mit Redox-Reaktionen rechnen, so dass zumindest Substanz IV nicht die auf Grund des einfachen Reaktionsschemas



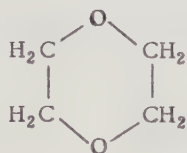
zu erwartende Zusammensetzung besitzt, was auch schon von den obengenannten Autoren vermutet wurde. Diese geben weiterhin für eines der isolierten Nebenprodukte auf Grund qualitativer Eigenschaften und einer Molekulargewichtsbestimmung die Formel $\text{RO} - \text{BH} - \text{NH}_2$ (entstanden durch Umlagerung von $\text{H}_2\text{B} - \text{NHOR}$?) an.

Auf Grund eines kurzen Hinweises²⁾ über die Bildung der Verbindung $\text{H}_2\text{B} - \text{N}(\text{CH}_3)_2$ bei der Umsetzung von Diboran mit O,N-Dimethylhydroxylamin ist offensichtlich, dass auch diese Reaktion schon untersucht wurde. In der Literatur waren jedoch keine weiteren Mitteilungen zu finden.

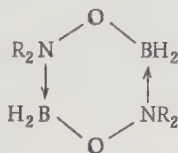
3. Aufgabenstellung

Die vorgenannten Arbeiten zeigen, dass die Umsetzungen von Diboran mit Hydroxylamin-Derivaten keineswegs nur nach den von Aminen her bekannten Reaktionsschemata verlaufen. Es schien daher sinnvoll, vor allem diejenigen Derivate des Hydroxylamins zur Umsetzung zu verwenden, die von vorneherein möglichst wenig reaktionsfähige Gruppen enthielten, und sich erst nach Kenntnis der Reaktionsweisen dieser Verbindungen an kompliziertere Umsetzungen

heranzutasten. Hierfür kamen Trimethylhydroxylamin, N,N-Diäthylhydroxylamin und O,N-Dimethylhydroxylamin in Frage, von denen im Rahmen der vorliegenden Arbeit die beiden ersteren untersucht wurden^{†)}. N,N-Diäthylhydroxylamin wurde gewählt, weil es sich wesentlich einfacher gewinnen lässt als das homologe Methylderivat. Dafür musste allerdings geringere Flüchtigkeit in Kauf genommen werden. Bei dieser Umsetzung war eventuell die Bildung eines dem Dioxan isosteren Derivats



Dioxan



N,N'-Tetraäthyl-
Cyclo-boroxazan

zu erwarten, worauf besonderer Wert gelegt werden sollte.

^{†)} Über O,N-Dimethylhydroxylamin siehe Seite 4, sowie II/1/c/ee, Seite 14

II. Beschreibung der Ergebnisse

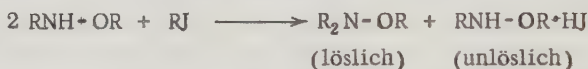
1. Umsetzung von Trimethylhydroxylamin mit Diboran

Im Molekül des Trimethylhydroxylamins NR_2OR sind sämtliche elektropositiven Wasserstoffatome des Hydroxylamins durch Methylgruppen ersetzt. Bei der Umsetzung mit Diboran sollte sich daher nur über das freie Elektronenpaar am Stickstoff eine Addition zu einem weitgehend stabilen Produkt $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NR}_2(\text{OR})$ vollziehen. Das Studium der Reaktionsweise und -temperatur einer eventuell eintretenden Umlagerung zu $(\text{RO})\text{H}_2\text{B}\cdot\text{NR}_2\text{H}$ liess wertvolle Parallelen zu den Umsetzungen der übrigen Hydroxylamin-Derivate mit Diboran erwarten.

a. Trimethylhydroxylamin

α. Darstellung

Zur Darstellung des Trimethylhydroxylamins NR_2OR bringt man am besten nach L.W. JONES u. R.T. MAJOR⁴⁾ O,N-Dimethylhydroxylamin mit Methyljodid in Äther im stöchiometrischen Verhältnis der Gleichung



zur Reaktion. Die Ätherlösung der Base wird mittels Phenylisocyanat gemäss der Gleichung



von nicht umgesetztem O,N-Dimethylhydroxylamin gereinigt und mit gasförmigem Chlorwasserstoff das Hydrochlorid $\text{R}_2\text{N}\cdot\text{OR}\cdot\text{HCl}$ gefällt. Aus dem umkristallisierten Salz lässt sich mittels konzentrierter Kalilauge das freie Trimethylhydroxylamin $\text{R}_2\text{N}\cdot\text{OR}$ gewinnen. Nach Trocknung mit Ätzkali und Reinigung im Fraktionierteil der Stockapparatur kann die freie Base monatelang unzersetzt im Vorratsteil der Apparatur unter ihrem eigenen Dampfdruck aufbewahrt werden (Versuch 1).

β. Physikalische Eigenschaften

An dem dargestellten Produkt konnten die Literaturangaben bezüglich Aggregatzustand, Siedepunkt und Löslichkeit bestätigt werden: Trimethylhydroxylamin stellt eine fischartig riechende Flüssigkeit dar, die bei ca. 30^0 siedet und sowohl mit Äther als auch mit Wasser mischbar ist.

Zwecks genauerer Charakterisierung wurden ausserdem Schmelzpunkt, Dampfdruckkurve und Molgewicht bestimmt (Versuch 2)^{+) :}

Der Schmelzpunkt liegt bei $-97^0 / -94,5^0$.

Das Molgewicht ergab sich aus der Dampfdichte zu 75,6 (berechnet: 75,1). Trimethylhydroxylamin liegt also im Dampfzustand bei Raumtemperatur monomer vor.

Die Dampfdruckkurve folgt der Gleichung

$$\log p = 8,0937 - 1568,2/T.$$

Hieraus ergibt sich für die molare Verdampfungswärme L der Wert 7180 cal/Mol und für die Troutonkonstante λ der Wert 23,9.

r. Chemische Eigenschaften

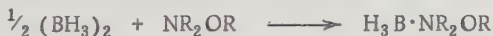
Von den chemischen Eigenschaften ist vor allem die völlige Stabilität bei Raumtemperatur erwähnenswert (Versuch 1). Trimethylhydroxylamin reagiert stark basisch und kann gegen Methylorange acidimetrisch titriert werden. Mit Kalilauge oder Ätzkali konnte auch beim Erwärmen keine Reaktion beobachtet werden. Mit Säuren werden beständige, hygroskopische Salze gebildet. Das Hydrochlorid ist in verdünnter Salzsäure bis mindestens 150^0 völlig beständig⁺⁺⁾.

Mit Phenylisocyanat tritt keine Reaktion ein.

b. Das Addukt $BH_3 \cdot NR_2OR$

α - Darstellung

Friert man Trimethylhydroxylamin NR_2OR in feiner Verteilung an einer Gefässwand fest und setzt es bei -97^0 mit einem Überschuss von Diboran um, so tritt innerhalb von 2 Stunden quantitative Reaktion im Sinne der Gleichung



ein. Das entstandene Addukt fällt, nach Abdestillieren des überschüssigen Diborans bei -110^0 , sehr rein an. 10 Ansätze lieferten das gleiche Ergebnis (Versuche 3 bis 7): Das Molverhältnis der Reaktionsteilnehmer $(BH_3)_2 : NR_2OR$ schwankte von 0,48 bis 0,51 bei einem Mittelwert von 0,498⁺⁺⁺⁾.

^{+) Im Rahmen einer nach Durchführung dieser Untersuchungen erschienenen Arbeit³⁰⁾ wurden diese Ergebnisse weitgehend bestätigt.}

^{++) Mit konz. Salzsäure tritt laut Literatur bei 190^0 Zersetzung ein⁴⁾, wobei unter anderem Formaldehyd auftritt.}

⁺⁺⁺⁾ Nach Abschluss dieser Arbeit erschien eine Veröffentlichung von R.W. PARRY u. Mitarbeitern²⁸⁾, worin diese Ergebnisse weitgehend bestätigt werden.

β. Physikalische Eigenschaften

Das Addukt $\text{H}_3\text{B} \cdot \text{NR}_2\text{OR}$ schmilzt scharf bei -17° (Versuch 6), hat eine Dampftension von 11 mm Hg bei 13.3° und kann im Vakuum unzersetzt aus einem -23° -Bad in ein -45° -Bad destilliert werden (Versuche 4 und 6) ^{†)}.

Der Dampfdruck wurde nur roh gemessen. Die gefundenen Werte liegen auch unterhalb der Zersetzungstemperatur nicht auf einer Kurve der Gleichung $\log p = A - B/T$.

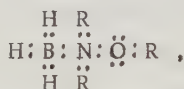
Die Dichte ist kleiner als 1. Die Flüssigkeit ist mit Wasser nicht, mit Alkohol dagegen leicht mischbar.

γ. Chemische Eigenschaften

Mit Alkohol, Wasser oder verdünnter Säure erfolgt bei Raumtemperatur nur langsame Hydrolyse (Versuch 3). Bei 140° verläuft sie dagegen mit verdünnter Salzsäure quantitativ im Sinne der Gleichung



(Versuch 3). Das aufgefundene Molverhältnis $\text{B(OH)}_3 : \text{H}_2 = 1 : 3.09$ bei Versuch 3 dient gleichzeitig als Beweis für die Formel



da nur solche Wasserstoffatome hydrolytisch als Wasserstoff abgespalten werden, die am Bor gebunden sind.

Mit Diboran erfolgt bei Temperaturen unter -15° keine weitere Reaktion (Versuche 3, 5 bis 7).

Thermisch ist das Addukt bis etwa 45° (Versuch 6β) völlig beständig. Ab 50° beginnt unter Wasserstoffentwicklung eine unübersichtliche pyrolytische Zersetzung.

c. Pyrolyse des Addukts $\text{BH}_3 \cdot \text{NR}_2\text{OR}$

α. Experimentelle Ergebnisse

aa) Regulärer Verlauf: Erwärmt man das Addukt $\text{BH}_3 \cdot \text{NR}_2\text{OR}$ vorsichtig, so beginnt bei 50° eine Zersetzung unter Wasserstoffentwicklung. Bei 70° - 80° und einer Versuchsdauer von mehreren Tagen wurde bei 3 Ansätzen der entwickelte Wasserstoff gemessen. Das Molverhältnis

^{†)} Nach Abschluss dieser Arbeit erschien eine Veröffentlichung von R. W. PARRY u. Mitarbeitern ²⁸⁾, worin diese Ergebnisse weitgehend bestätigt werden.

H₂ (entwickelt) : BH₃ · NR₂OR (eingesetzt) variierte nur geringfügig von 0.89 bis 0.91 (Versuch 6). Bei 97° wurden innerhalb von 7-8 Stunden nur 0.73 bzw. 0.82 Mol H₂ pro Mol Addukt entwickelt (Versuche 5 und 6).

Die Hydrolyse des gesamten Pyrolyseprodukts lieferte 1.23 Mol H₂ pro Mol Addukt (Versuch 5).

Trennt man das bei der Pyrolyse entstehende Gemisch durch fraktionierte Destillation, was nur bei größeren Ansätzen befriedigend gelingt, so erhält man 4 isolierbare Substanzen. Die beiden festen Hauptfraktionen konnten rein erhalten werden. Die restlichen, leicht flüchtigen Bestandteile konnten nur unvollkommen getrennt werden. Bei beiden Ansätzen (Versuch 6/r, δ) erhielten wir analoge Fraktionen, die auf Grund der Analysenergebnisse und eines Vergleichs der Eigenschaften mit Literaturdaten als (OBNR₂)₃, BH₃ · NR₃, B(OR)₃^{+) und NR₂OR identifiziert wurden. Die mit allen experimentellen Fehlern (Verluste bei fraktionierter Destillation und Reinigung, sowie bei der Abfüllung in Ampullen) behafteten Versuchsergebnisse werden durch folgende Gleichungen wiedergegeben:}

Ansatz β: BH₃ · NR₂OR → 0.91 H₂ + 0.073 NR₂OR + weitere Fraktionen

Ansatz γ: BH₃ · NR₂OR → 0.91 H₂ + 0.17 BH₃ · NR₃ + 0.06 (OBNR₂)₃ +
+ wenig NR₂OR + 0.106 B-enhaltende Fraktion

Ansatz δ: BH₃ · NR₂OR → 0.89 H₂ + 0.346 BH₃ · NR₃ + 0.09 (OBNR₂)₃ +
+ 0.073 NR₂OR + 0.07 B(OR)₃

(Hierbei sind lediglich die Wasserstoff-Werte frei von experimentellen Fehlern).

bb) Irregulärer Verlauf: Bei den beiden Ansätzen von Versuch 7 verlief die Pyrolyse in völlig anderer Richtung. Der Inhalt des Bombenrohres färbte sich unter Bildung brauner, in organischen Lösungsmitteln unlöslicher Substanzen dunkel. Die Eigenschaften des dunklen Bestandteils machen die Anwesenheit von Bor, Bornitrid oder ähnlichen Verbindungen wahrscheinlich. Neben Wasserstoff wurden bedeutende Mengen Methan entwickelt. Es scheint, dass der Verlauf der Pyrolyse in dieser Richtung durch schnelles Erwärmen des Bombenrohrs begünstigt wird.

Obwohl eine genaue Trennung von Wasserstoff und Methan nicht vorliegt, spricht das Molverhältnis

$$\text{BH}_3 \cdot \text{NR}_2\text{OR} : (\text{H}_2 + \text{CH}_4) = 1 : 2.72$$

für nahezu völlige Lösung aller Bor-Wasserstoff-Bindungen. Hierbei wird zu etwa $\frac{4}{5}$ CH₄ und nur zu maximal $\frac{1}{5}$ H₂ gebildet ⁺⁺⁾.

^{+) See also Seite 14, Zeile 3.}

^{++) R. W. PARRY u. Mitarbeiter²⁸⁾ beobachteten diese Erscheinung nicht, teilen jedoch gleichartige Pyrolyseergebnisse im Falle des Addukts H₃B · NRH · OR mit.}

Dieses Erscheinungsbild schliesst die Entstehung Dioxan-isosterer oder durch einfache Umlagerung entstandener Substanzen praktisch aus. Auch stellt der Reaktionsverlauf in keiner Weise eine Parallele zu den Umsetzungen der übrigen Hydroxylamin-Derivate mit Diboran dar. Die irreguläre Pyrolyse war für uns daher von geringem Interesse und wurde nicht weiter untersucht.

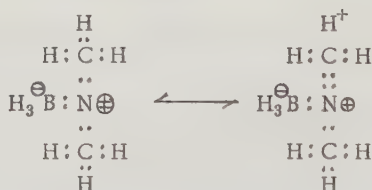
β. Deutung des Verlaufs der regulären Pyrolyse

aa) Intramolekulare Umlagerung des Trimethylhydroxylamins zu Dimethylaminocarinol: Die Analyse des Pyrolyseprodukts, insbesondere die Isolierung der Hauptbestandteile $\text{BH}_3 \cdot \text{NR}_3$ und $(\text{OBNR}_2)_3$ bei völligem Fehlen von Methan oder Dimethyläther, verlangt vor allem eine plausible Erklärung für das Auftreten von Trimethylamin.

Während ein radikalischer Mechanismus auf Grund des Reaktionsverlaufs nicht in Frage kommen dürfte, ist auch eine anionische Ablösung der Methoxygruppe wegen des Fehlens eines stark nucleophilen Zentrums unwahrscheinlich. Nur über eine Umlagerung im Sinne von

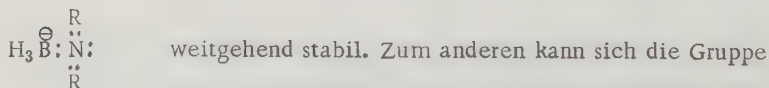


könnte eine reaktionsfähige Form entstehen. Ebenso wie das zweite Bruchstück des Addukt moleküls



das lediglich durch den geringfügigen Einfluss einer Hyperkonjugation etwas an Stabilität gewinnt, benötigt eine solche Zwischenform besonders hohe Aktivierungsenergie.

Als dritte Möglichkeit bietet sich eine kationische Ablösung der Methoxygruppe. Einmal ist hierbei das zurückbleibende Bruchstück



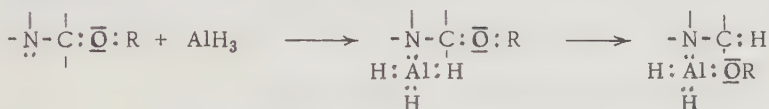
Die hierbei zur Bildung eines Carbonium-Ions als reaktionsfähiger Struktur nötige Aktivierungsenergie bleibt im üblichen Rahmen. Die weitere Reaktion zu einem Aldehydammoniak-Typ stellt alsdann eine Parallele zur bekannten Aminomethylierung durch Formaldehyd dar ⁴⁾:



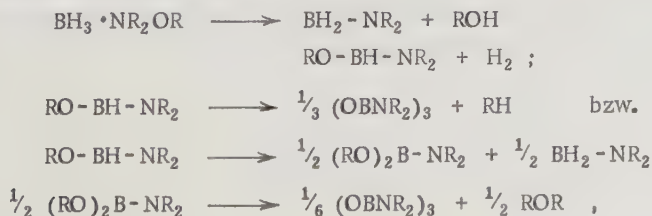
Wesentliche Bedeutung hat der Umstand, dass diese Reaktion nach einmal erfolgter kationischer Ablösung der Methoxygruppe spontan intramolekular verläuft, ohne ein zweites Molekül als Reaktionspartner zu benötigen.

bb) Reduktion: Die zweite Reaktionsstufe stellt eine Reduktion des Aldehydammoniaks zum Amin dar. Eine Umsetzung von Verbindungen des Aldehydammoniak-Typs mit Diboran ist zwar unseres Wissens noch nicht durchgeführt worden, doch kann die üblicherweise gegen Reduktion mittels Hydriden stabile $\text{HO}-\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}-$ Bindung in dieser besonderen Gruppierung durch naszierenden oder katalytisch erregten Wasserstoff, Formaldehyd, Ameisensäure (Leuckart-Wallach-Reaktion) oder Lithiumalanat ⁵⁾ zu $-\overset{|}{\underset{|}{\text{N}}}-\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{H}$ reduziert werden.

Für letztere Reaktion wird als Mechanismus eine primäre Addition des Aluminiumwasserstoffs an das freie Elektronenpaar des Stickstoffs vorgeschlagen ^{6, 7, 8)}, der eine intramolekulare Umlagerung folgt:



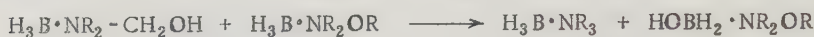
Dementsprechend müsste in unserem Falle direkt eine intramolekulare Umlagerung der Verbindung $\text{BH}_3 \cdot \text{NR}_2 - \text{CH}_2\text{OH}$ erfolgen unter Bildung der Verbindung $\text{BH}_2(\text{OH}) \cdot \text{NR}_2 - \text{CH}_3$. Diese Zwischenverbindung ist jedoch nicht in der Lage, das Auftreten der Substanz $(\text{OBNR}_2)_3$ auf irgend eine Weise plausibel zu machen. Diskutiert man nämlich eine gleichzeitig mit aa) verlaufende Reaktion, eine Zersetzung des Addukts im Sinne von



⁴⁾ Siehe auch Seite 7, Fussnote.

so müssten Methan oder Dimethyläther gebildet werden, um das Auftreten von $(\text{OBNR}_2)_3$ durch diese Konkurrenzreaktion zu erklären.

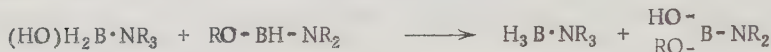
Weiter führt uns die Annahme einer intermolekularen Reduktion des Aminocarbinols, die direkt:



oder auf einem Umwege gemäss

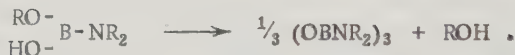
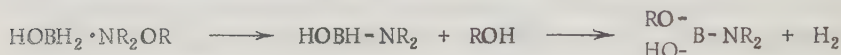


bzw.

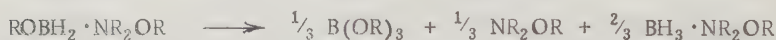


stattfindet ^{†)}.

cc) Folgereaktionen: Ist die vorige Deutung richtig, so spalten im dritten Abschnitt der Pyrolyse die Zwischenverbindungen Alkohol ab:

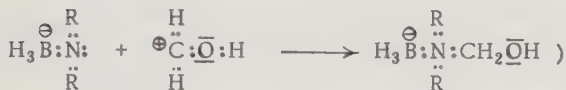
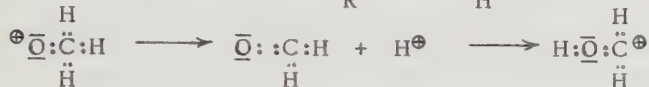
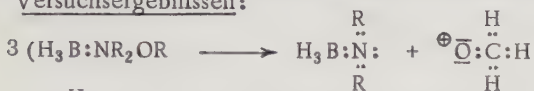


Dieser kann mit noch unverändertem Addukt reagieren, wobei das Reaktionsprodukt disproportioniert und dissoziiert:

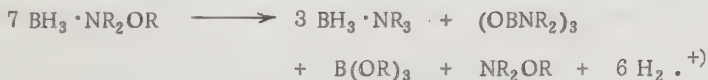


^{†)} Als dritte Möglichkeit wäre an eine Reduktion des Aldehydammoniaks durch eine weitere Formaldehydmolekel zu denken, die dabei zu Ameisensäure oxidiert wird. Reduktion durch Hydrid würde diese dann wieder in Aldehyd bzw. Alkohol überführen. Es ist jedoch nicht plausibel, dass ein durch intramolekulare Abspaltung entstandenes Formaldehydmolekül (aa) eine intermolekulare Reaktion eingehen soll, ehe es in einem Zuge im Sinne einer Aminomethylierung nach aa) weiterreagiert.

dd) Zusammenfassendes Reaktionsschema und Vergleich mit den Versuchsergebnissen:

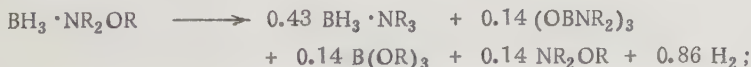


Summengleichung:



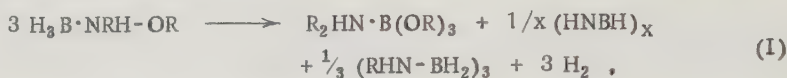
Vergleichen wir dieses Reaktionsschema mit den unter α/aa wiedergegebenen experimentellen Ergebnissen, so finden wir qualitativ völlige Übereinstimmung. Auch quantitativ ist die Übereinstimmung in genügendem Ausmass gegeben, wenn man bedenkt, dass alle isolierten Festsubstanzen und Flüssigkeiten mit den erläuterten experimentellen Fehlern behaftet sind. Die Wasserstoffwerte, welche am genauesten bestimmt werden konnten, stimmen weitgehend mit den theoretisch geforderten Molzahlen überein.

+) Entsprechend:

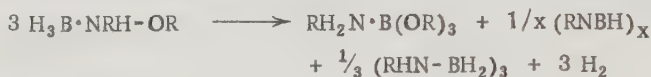


ee) Kritik: Nach Abschluss dieser Arbeit erschien eine Veröffentlichung von R.W. PARRY u. Mitarbeitern²⁸⁾, welche ebenfalls die Pyrolyse des Addukts $H_3B \cdot NR_2OR$ bearbeiteten, von den durchweg flüchtigen Pyrolyseprodukten jedoch nur Borsäuretrimethylester und Wasserstoff (0.64 Mol H_2 pro Mol Addukt) isolieren konnten.

In derselben Arbeit wird auch die Pyrolyse des Addukts $H_3B \cdot NRH \cdot OR$ beschrieben, für welche die Gleichung



sowie in geringem Ausmass



angegeben wird.

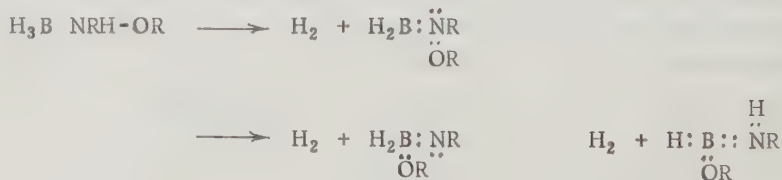
In Analogie hierzu geben die genannten Autoren eine hypothetische Pyrolysegleichung



für das hier vorliegende Addukt an. Als Primärschritt wird eine Dissoziation des Komplexes und intermediäre Addition von BH_3 an den Sauerstoff der Methoxygruppe angenommen, sowie nachfolgender Austausch von Methoxygruppe und Wasserstoff zwischen Stickstoff und Bor.

Dieser Verlauf der Pyrolyse stimmt, wie im vorhergehenden gezeigt werden konnte, in keiner Weise mit den von uns isolierten Pyrolyseprodukten überein und muss daher für den vorliegenden Fall mit Sicherheit abgelehnt werden.

Darüber hinaus erscheint die oben wiedergegebene Pyrolysegleichung (I) des Addukts $H_3B \cdot NRH \cdot OR$ sehr zweifelhaft. Die genannten Autoren nehmen hierfür primäre Wasserstoffabspaltung von Bor und Stickstoff an, der sofortiger Übergang der Methoxygruppe an den freien Platz am Boratom unter Austausch gegen ein Wasserstoffatom folgen soll:



Das Auftreten von Dimethylamin wird durch Disproportionierung von Methylamin in Dimethylamin und Ammoniak erklärt. Eine genauere Formulierung des Pyrolysemechanismus fehlt.

Diese Deutung verlangt vor allem die zitierte Disproportionierung von Aminen, wie sie bisher völlig unbekannt ist. Weiterhin geht aus der Veröffentlichung nicht klar hervor, auf welche Versuchsergebnisse sich die obige Pyrolysegleichung (I) stützt. Erwähnt wird die Isolierung der Verbindungen $(H_2B-NRH)_3$ und $B(OR)_3$. Die Amine NHR_2 neben geringen Mengen NH_2R wurden durch Molgewicht etc. identifiziert und liegen an Borester addiert vor. Die Pyrolysegleichung wurde auf Grund der Gesamtstöchiometrie der Pyrolyseprodukte aufgestellt. Wir neigen daher zu der Annahme, dass die Bildung von Ammoniak-Verbindungen (z.B. $(HNBH)_x$), zumindest im geforderten Ausmass, hypothetisch ist, und nicht nachgewiesen wurde. Obwohl eine Deutung des Pyrolyseverlaufs ohne detaillierte Kenntnis der Versuchsergebnisse nur von fragwürdigem Wert sein kann, möchten wir doch darauf hinweisen, dass das Auftreten der isolierten Verbindungen im Rahmen der von uns entwickelten Anschauungen (Seite 10 bis 13) etwa durch die Schemata



zwangloser verständlich gemacht werden könnte. Hierbei sollten allerdings keine Ammoniak-Verbindungen, dafür jedoch Borsäure- oder Boroxol-Verbindungen auftreten.

2. Umsetzung von N,N-Diäthylhydroxylamin mit Diboran bzw. Lithiumboranat

Im Molekül des N,N-Diäthylhydroxylamins NR_2OH steht stark elektropositiver Wasserstoff einer Hydroxylgruppe für eine Reaktion mit Hydriden zur Verfügung. Neben einer reinen Addition der Umsetzungspartner (Bor-Stickstoff-Bindungen) war daher auch eine Knüpfung von Bor-Sauerstoff-Bindungen unter eventueller Bildung Dioxan-isosterer Substanzen zu erwarten. Als Konkurrenzreaktionen konnten Umlagerungen auftreten, analog zu den im vorigen Kapitel besprochenen, doch war hiermit erst bei höherer Temperatur zu rechnen.

a. N,N-Diäthylhydroxylamin

α. Darstellung

Nach W.R. DUNSTAN u. E. GOULDING⁹⁾ lässt sich N,N-Diäthylhydroxylamin leicht durch Oxydation von Diäthylamin mit verdünntem Wasserstoffperoxyd gemäss der Gleichung



gewinnen. Die rohe Base kann über ihr Oxalat gereinigt und mittels konzentrierter Sodalösung erneut in Freiheit gesetzt werden. Die Trocknung erfolgt durch wasserfreie Pottasche, weitere Reinigung durch fraktionierte Destillation im Vakuum (Versuch 8).

β. Physikalische Eigenschaften

N,N-Diäthylhydroxylamin stellt eine faulig riechende Flüssigkeit dar, die mit Wasser, Äther und anderen organischen Lösungsmitteln mischbar ist. Sie kann aus wässriger Lösung ausgeäthert werden. Der Schmelzpunkt liegt laut Literatur bei -10^0 , wurde von uns jedoch bei -5.7^0 / -5.5^0 gefunden. Der Dampfdruck folgt etwa der Gleichung $\log p = 9.2483 - 2570/T$. Dementsprechend kann die Substanz in der Stock'schen Hochvakuumapparatur noch einigermaßen bewegt werden (Versuch 8). Die Verdampfungswärme beträgt etwa 11 800 cal/Mol, die Troutonkonstante liegt bei 29.2.

γ. Chemische Eigenschaften

N,N-Diäthylhydroxylamin reagiert stark basisch und kann gegen Methylorange oder Bromphenolblau acidimetrisch titriert werden. Mit Säuren bildet es beständige Salze. Die Lösung des Hydrochlorids in verdünnter Salzsäure ist bis 120^0 völlig beständig, zersetzt sich jedoch bei 140^0 langsam, wobei Diäthylamin und dunkel gefärbte Niederschläge auftreten (Versuch 16, bb)⁺⁾ . Die freie Base kann durch Pottasche getrocknet werden, mit Ätzkali erfolgt dagegen eine Reaktion unter Verharzung.

⁺⁾ Dieser Umstand wurde erst im späteren Verlauf der Versuche klar erkannt. Er ist verantwortlich für die grösseren Analysendifferenzen der Versuche 10, 13, 14, 16, 20, in denen die Hydrolyse bei 150^0 durchgeführt wurde. Es ergaben sich Fehler von 3.5% - 22% (Durchschnitt 6.5%) gegenüber der Einwaage und stets zu geringe Amin-Werte. Bei 120^0 durchgeführte Hydrolysen (Versuche 16 bis 19, 21) zeitigten gute Analysenwerte, die innerhalb 0.1% bis 2% mit den Einwaagen übereinstimmen (Durchschnitt ca. 1%).

Die reduzierenden Eigenschaften sind stark ausgeprägt. Noch besser wie N-Methylhydroxylamin¹⁰⁾ kann es mit Jod-Jodkalium-Lösung genau titriert werden (Versuch 9). Entsprechend dem Verbrauch von 2 Val Jod pro Mol N,N-Diäthylhydroxylamin folgt diese Umsetzung wohl der Gleichung



Die thermische Beständigkeit reicht bis etwa zum Kochpunkt (131°). Bei 100° konnten wir innerhalb 15 Minuten keine Zersetzung feststellen. Unter dem eigenen Dampfdruck hielt sich die Verbindung monatelang bei unverändertem Schmelzpunkt. Mit Luft trat dagegen bald Braunfärbung ein.

b. Umsetzung von N,N-Diäthylhydroxylamin mit Diboran

α. Ohne Lösungsmittel

aa) Bei ca. -105° : Setzt man reines N,N-Diäthylhydroxylamin mit überschüssigem Diboran um, so tritt schon bei Temperaturen unter -100° praktisch ohne H₂-Entwicklung eine Reaktion im Verhältnis



bzw. 3.15 : 2

bzw. 2.48 : 2

ein (Versuche 10, 15, 16). Von entscheidendem Einfluss ist hierbei der Verteilungsgrad des N,N-Diäthylhydroxylamins, das bei Temperaturen unter -60° einen Festkörper darstellt. Die Reaktion scheint mit der Zeit etwas rückläufig zu sein, vielleicht infolge allmählicher Bildung der Verbindung B(ONR₂)₃, was mit der zeitlich ansteigenden Entwicklung von Wasserstoff qualitativ übereinstimmt (Versuch 16).

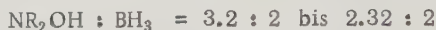
bb) Bei -80° : Auch bei dieser Temperatur tritt die Umsetzung etwa im Molverhältnis



ein. Die Werte variieren jedoch weitgehend je nach Verteilungsgrad und Zeitdauer des Versuchs von 2.73 : 2 bis 3.56 : 2 (Versuch 16). Hierbei entstanden 0.07 bis 0.09 Mol Wasserstoff pro Mol eingesetztes BH₃ (Versuch 16). Erwärmte man anschliessend das Reaktionsprodukt, so schmolz es bei -43°/-34° (Versuch 16) und lieferte bei Raumtemperatur insgesamt 0.40 bis 0.47 Mol Wasserstoff pro Mol eingesetztes BH₃ (Versuch 16).

Die Hochvakuumdestillation des Rückstands ergab vornehmlich 2 Fraktionen: 0.08 bis 0.12 Mol B(ONR₂)₃ und 0.74 bis 0.91 Mol BH₃·NR₂OH, das noch durch überschüssiges N,N-Diäthylhydroxylamin verunreinigt war (Versuch 16).

cc) Bei -65° bis -40° : In diesem Temperaturintervall gelingt es, mehr Diboran zur Reaktion zu bringen. Immer noch ist eine weitgehende Abhängigkeit von den oben erwähnten individuellen Versuchsbedingungen festzustellen. Wir erhielten Verhältnisse der Reaktionspartner von



(Versuche 10, 13, 14, 15).

Hierbei entstanden 0.11 bis 0.16 Mol Wasserstoff pro Mol reagierendes BH_3 (Versuche 10, 14). Bei Erwärmung des Reaktionsprodukts auf Raumtemperatur erhielten wir dagegen insgesamt 0.45 bis 0.47 Mol Wasserstoff.

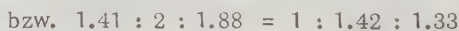
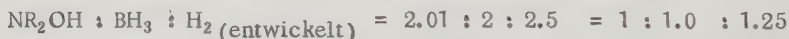
Die Hochvakuumdestillation des Rückstands lieferte (Versuch 14) 0.98 Mol Addukt der Zusammensetzung $\text{BH}_{2.85} \cdot 0.9 \text{NR}_2\text{OH}$, sowie 0.017 Mol weniger reines $\text{B}(\text{ONR}_2)_3$.

dd) Bei -30° : Wohl bedingt durch den Umstand, dass das primäre Reaktionsprodukt bei dieser Temperatur bereits flüssig ist (siehe bb), gelingt es, bedeutende Anteile Diboran zur Reaktion zu bringen. Es reagierten



unter Entwicklung von 0.34 Mol Wasserstoff pro Mol reagierendes BH_3 (Versuch 10).

ee) Bei Raumtemperatur: Es erfolgte eine mit der Zeit immer langsamer werdende Addition von Diboran, die jedoch nach 2 Tagen noch nicht zum Stillstand kam. Die Reaktionspartner hatten bis dahin im Verhältnis



reagiert. Das Reaktionsprodukt enthielt ca. 2 Äquivalente Hydridwasserstoff pro Mol Bor (Versuche 10, 11, 13).

Bei der Hochvakuumdestillation des Rückstands entstanden viele Fraktionen, die vornehmlich Reduktionsprodukte des N,N-Diäthylhydroxylamins enthielten, darunter $(\text{BH}_2 - \text{NR}_2)_2$ und vermutlich $\text{B}_2\text{H}_5 - \text{NR}_2$ (Versuch 13). Ersteres fiel ursprünglich monomer an.

ff) Zusammenfassung: Bei Temperaturen von -105° bis -40° reagiert N,N-Diäthylhydroxylamin mit Diboran etwa im Verhältnis



Je nach den Versuchsbedingungen treten jedoch weite Schwankungen auf. Die bei der Umsetzungstemperatur geringfügige Wasserstoffentwicklung wird beim Auftauen des Reaktionsprodukts stärker unter Entstehung von $B(ONR_2)_3$, $BH_3 \cdot NR_2OH$ und überschüssigem NR_2OH . Nur ersteres kann durch fraktionierte Destillation rein erhalten werden. Die Wasserstoffentwicklung und die Menge isoliertes $B(ONR_2)_3$ stehen etwa im Einklang mit der Gleichung



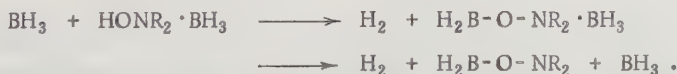
Bei höheren Temperaturen gelingt es, mehr Diboran zur Umsetzung zu bringen. Dementsprechend wird bei Erwärmung auf Raumtemperatur weniger $B(ONR_2)_3$, dafür etwas mehr Addukt $BH_3 \cdot NR_2OH$ gebildet, und es tritt kein unumgesetztes N,N-Diäthylhydroxylamin mehr in Erscheinung. Der entwickelte Wasserstoff stammt offensichtlich nicht nur aus einer Reaktion gemäss obiger Gleichung. Als Nebenreaktion kann eine Reduktion des NR_2OH -Moleküls angenommen werden.

Raumtemperatur beeinflusst die Reaktion in analogem Sinne. Zeitlich langsam ansteigender Diboranverbrauch führt vornehmlich zu Reduktionsprodukten des N,N-Diäthylhydroxylamins, wobei polymere B-O-B-Verbindungen gebildet werden dürften und Wasserstoff etwa im Sinne des Schemas



auftritt, also maximal 2 Mol H_2 pro Mol eingesetztes NR_2OH . Diese Endstufe wird naturgemäss nur qualitativ erreicht ⁺⁾ .

⁺⁾ Nach Abschluss dieser Arbeit erschien eine Veröffentlichung von R.W. PARRY u. Mitarbeitern ²⁹⁾, in der die Umsetzung von N,N-Dimethylhydroxylamin mit Diboran beschrieben wird. Diese verläuft ähnlich dem von uns gewählten Beispiel. Eine Verbindung $B(ONR_2)_3$ wurde jedoch nicht isoliert. Die Zersetzung des Addukts $H_3B \cdot NR_2OH$ wird katalysiert durch die eigenen Zersetzungsprodukte, sowie durch Diboran. Die hierbei auftretende Wasserstoffentwicklung wird gedeutet durch das Schema:



Der Secundärschritt verläuft nicht quantitativ, wodurch der über die Bildungsgleichung



hinausgehende Diboran-Verbrauch erklärt wird.

Analytische Untersuchungen, in welchem Umfang nach der Zersetzung NR_2OH -Verbindungen vorliegen, fehlen (siehe auch Seite 24, Fussnote). Wir neigen daher zur Ansicht, dass auch bei dieser Reaktion teilweise Reduktion zu Dimethylamin-Verbindungen angenommen werden darf.

β. In Äther bei -80°

In Äther verläuft die Reaktion insofern anders, als auch bei tiefen Temperaturen (-80°) grössere Mengen Diboran zur Reaktion werden können. Es reagierten stöchiometrische Mengen unter auffallend geringer Wasserstoffentwicklung. Besonders bei Erwärmung auf Raumtemperatur wurden nur 0.1 bzw. 0.19 Mol Wasserstoff pro Mol umgesetztes BH_3 entwickelt (Versuche 12 und 17).

Demgemäss lieferte die Hochvakuumdestillation des Reaktionsprodukts kein $\text{B}(\text{ONR}_2)_3$ sondern vornehmlich ein Addukt der analytischen Zusammensetzung $\text{B}_{1.02}\text{H}_3 \cdot 0.99 \text{NR}_2\text{OH}$ (Versuch 17). Vgl. folgenden Abschnitt d.

c. Umsetzung von N,N-Diäthylhydroxylamin-hydrochlorid mit Lithiumboranat

Eine trockene, ätherische Suspension von N,N-Diäthylhydroxylamin-hydrochlorid setzt sich mit einer Lösung von Lithiumboranat in Äther um unter Entwicklung von Wasserstoff. Nach einiger Zeit ist die Reaktion gemäss der Gleichung



beendet und die Ätherlösung enthält das gesuchte Addukt. Dieses kann durch Hochvakuumdestillation rein erhalten werden (Versuch 18). Wegen der Reduktionsgefahr durch überschüssiges Lithiumboranat und der Schwierigkeit, trockene Suspensionen des Hydrochlorids mit bekanntem Gehalt herzustellen, ist es zweckmässig, einen Überschuss an Lithiumboranat anzuwenden. Nicht umgesetztes Hydrochlorid kann dann durch einfaches Filtrieren abgetrennt werden. Vgl. folgenden Abschnitt d.

d. Das Addukt $\text{BH}_3 \cdot \text{NR}_2\text{OH}$

α. Darstellung

aa) Aus N,N-Diäthylhydroxylamin und Diboran: Lässt man auf eine Ätherlösung von N,N-Diäthylhydroxylamin bei -80° Diboran im stöchiometrischen Verhältnis der Gleichung



einwirken (Versuch 17), so erhält man unter geringfügiger Wasserstoffentwicklung eine klare Lösung. Bei der Umsetzung ist ein Überschuss an Diboran zu vermeiden. Auch ein grösserer Überschuss wirkt ungünstig. Nach Erwärmen der Lösung auf 0° bis zum Abklingen der geringen Wasserstoffentwicklung kann der Äther bei -30° abgezogen werden.

Die fraktionierte Hochvakuumdestillation des Rückstands liefert eine Hauptfraktion, welche eine Falle von 15° passiert, von auf 0° und -15° gekühlten Fallen jedoch zurückgehalten wird. Durch nochmalige Destillation kann sie gereinigt werden.

bb) Aus N,N-Diäthylhydroxylamin-hydrochlorid und Lithiumboranat:

Gibt man zu einer trockenen ätherischen Suspension von N,N-Diäthylhydroxylamin-hydrochlorid einen Unterschuss einer Lösung von Lithiumboranat in Äther, so entwickelt sich Wasserstoff. Nach mehreren Stunden ist die Reaktion



bei Raumtemperatur beendet. Die vom LiCl und überschüssigen $\text{NR}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ abfiltrierte Lösung gibt im Hochvakuum bei -30° den Äther ab. Bei erwärmung destilliert zwischen -15° und $+15^\circ$ alsdann das gesuchte Addukt (Versuch 18).

β. Physikalische Eigenschaften

Das Addukt $\text{BH}_3 \cdot \text{NR}_2\text{OH}$ stellt eine farblose Flüssigkeit dar, die im Hochvakuum zwischen -10° und 0° siedet. Der Schmelzpunkt liegt bei $-24^\circ / -22^\circ$. Die Neigung zur Unterkühlung ist besonders stark ausgeprägt (Versuch 17) ⁺⁾ .

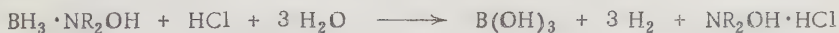
Bei Raumtemperatur beträgt die Dichte 0.849 g/ml (Versuch 17).

Der Dampfdruck wurde zwischen 29° und 60.9° gemessen, doch kommt den gefundenen Werten infolge der geringen thermischen Beständigkeit des Addukts nur ungefähre Charakter zu. Bei 41° beträgt der Dampfdruck ca. 10 mm Hg (Versuch 16) ⁺⁾ .

γ. Chemische Eigenschaften

Das Molgewicht in Benzol bei 50° Celsius entspricht monomeren Molekülen (Versuch 23) ⁺⁾ .

Hydrolyse erfolgt mit Wasser oder verdünnter Säure bei Raumtemperatur nur langsam und unvollständig. Bei 120° tritt quantitative Reaktion im Sinne der Gleichung



ein.

Bei Raumtemperatur ist das Addukt unter dem eigenen Dampfdruck oder unter Stickstoff ziemlich beständig und gibt erst innerhalb vieler Stunden merkliche Mengen Wasserstoff ab. Dies steht im Gegensatz zu der Annahme von R.W. PARRY u. D.H. CAMPBELL ¹⁾, dass die schon bei -78° erfolgende Wasserstoffentwicklung bei der Umsetzung von Hydroxylamin mit Diboran in erster

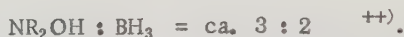
⁺⁾ Das entsprechende Methylderivat $\text{H}_3\text{B} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ schmilzt bei $20^\circ / 40^\circ$, hat bei Raumtemperatur einen Dampfdruck von ca. 6 mm Hg und liegt daselbst monomer vor ²⁹⁾.

Linie durch die Anwesenheit einer freien Hydroxylgruppe bedingt ist (siehe I/2, Seite 3). Erwärmt man das Addukt $\text{BH}_3 \cdot \text{NR}_2\text{OH}$, so tritt langsame Pyrolyse ein, die bei 65° stärker wird und oberhalb von 75° teilweise explosionsartigen, zumindest stürmischen Verlauf nimmt (Versuche 21, 22) ⁺).

e. Die Verbindung $\text{B}(\text{ONR}_2)_3$

α. Darstellung

Lässt man fein verteiltes N,N-Diäthylhydroxylamin bei -80° mit überschüssigem Diboran reagieren, so erfolgt eine Umsetzung im stöchiometrischen Verhältnis



Taut man das Reaktionsprodukt auf und unterwirft es einer fraktionierten Hochvakuumdestillation, so lässt sich als schwerflüchtige Fraktion bei etwa 80° Badtemperatur ein Sublimat fassen. Dieses passiert eine 70° -Falle und sammelt sich bei 50° . Die Ausbeute lag im günstigsten Falle (Versuch 16) bei 12% des eingesetzten Bors (Versuche 15, 16).

β. Physikalische Eigenschaften

$\text{B}(\text{ONR}_2)_3$ stellt farblose Kristalle dar, die bei 103° schmelzen. Der Sublimationspunkt liegt im Hochvakuum bei ca. 50° bis 70° .

γ. Chemische Eigenschaften

Thermisch ist $\text{B}(\text{ONR}_2)_3$ bis mindestens 120° beständig. Gegen die Laborluft ist die Substanz äusserst empfindlich; sie kann jedoch unter gereinigtem Stickstoff ohne Veränderung bis mindestens 120° erwärmt werden. Hydrolyse erfolgt bei 120° mit verdünnter Salzsäure quantitativ im Sinne der Gleichung



(Versuch 16).

⁺) Im Falle des Addukts $\text{H}_3\text{B} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ wurde von R.W. PARRY ²⁹⁾ keine explosive Zersetzung beobachtet.

⁺⁺⁾ Vermutlich beeinflusst eine Steigerung des Einsatzes an N,N-Diäthylhydroxylamin die Ausbeute günstig. Wir schlagen daher Umsetzung bei -80° im stöchiometrischen Verhältnis der Gleichung



vor.

Das Molgewicht wurde in Benzol zu 259 bzw. 267.5 bestimmt. Die Substanz liegt demgemäss monomer vor (theoretisches Molgewicht: 275.2) (Versuch 24).

f. Pyrolyse von $\text{BH}_3 \cdot \text{NR}_2\text{OH}$

α. Experimentelle Ergebnisse

Erwärmt man das Addukt $\text{BH}_3 \cdot \text{NR}_2\text{OH}$ vorsichtig auf 65^0 bis 70^0 , so kann man eine geregelte Pyrolyse erzielen.

Die Gleichung



wird jedoch nur ungenau verifiziert. Zum ersten entsteht etwas mehr als der geforderte Wasserstoff: Bei Versuch 20 entstanden 1.12 bis 1.28 Mol H_2 pro Mol Addukt. Ausserdem liefert die Hochvakuumdestillation des Pyrolyseprodukts verschiedene Fraktionen:

Die leichtest flüchtigen Anteile enthalten wenig Hydrid, dafür mehr basischen Stickstoff:

$$\text{B} : \text{H} : \text{N} = 1 : 1.11 : 1.77$$

(Versuch 21/F).

Die genauere Untersuchung zeigt, dass beträchtliche Anteile nicht mehr als Hydroxylamin-Derivat, sondern als Amin (vermutlich Diäthylamin) vorliegen. Es tritt also eine teilweise Reduktion ein, wie sie ähnlich schon bei der Umsetzung von N,N-Diäthylhydroxylamin mit Diboran bei Raumtemperatur beobachtet wurde (siehe 2/b/α/ff; Seite 19).

Die mittleren Fraktionen nähern sich, besonders im Hydrid- und Stickstoffgehalt, der von obiger Gleichung geforderten Zusammensetzung. Jedoch enthalten sie noch Amine:

$$\begin{array}{lcl} \text{B} : \text{H} : \text{NR}_2\text{H} : \text{NR}_2\text{OH} & = & 1 : 2.05 : 0.585 : 0.37 \\ & & \text{bzw. } 1 : 2.17 : 0.595 : 0.47 \end{array}$$

(Versuche 20/C, 21/C).

Die schwerflüchtigen Fraktionen, die im Hochvakuum erst bei mehr als 50^0 übergehen, zeigen eine Zusammensetzung, die obiger Gleichung voll entspricht, ohne nennenswerten Amingehalt (Versuche 20/A, 21/A+B). Es handelt sich

hierbei um $(H_2B-O-NR_2)_2$, das im folgenden näher beschrieben wird (siehe β)⁺).

Unterwirft man Gemische von ungereinigtem Addukt $BH_3 \cdot NR_2OH$ mit $B(ONR_2)_3$, NR_2OH und anderen Substanzen, wie sie bei der Umsetzung von N,N-Diäthylhydroxylamin mit Diboran anfallen, der Pyrolyse, so wird beträchtlich mehr Wasserstoff entwickelt, als bei der Pyrolyse des gereinigten Addukts. (Versuche 11, 12, 19). Bei der Hochvakuumdestillation des Reaktionsprodukts resultieren nur aminhaltige Fraktionen, die keine stöchiometrische Zusammensetzung aufweisen. Kohlenwasserstoffe werden auch in diesem Fall nicht gebildet.

β . Die Verbindung $(H_2B-O-NR_2)_2$

aa) Darstellung: Erwärmt man das gereinigte Addukt $BH_3 \cdot NR_2OH$ vorsichtig⁺⁺ auf 65⁰ bis 70⁰, so tritt eine geregelte Pyrolyse ein. Nach einiger Zeit kommt die unter Wasserstoffentwicklung verlaufende Reaktion zum Stillstand. Das Pyrolyseprodukt liefert bei der Hochvakuumdestillation mehrere Fraktionen, von denen die von einer 50⁰-Falle zurückgehaltenen Anteile gesammelt werden. Das Destillat zeigt starke Unterkühlungserscheinungen, kristallisiert jedoch nach längerer Zeit. Nur bei Anwendung grösserer Mengen Ausgangsmaterial gelingt es, genügend Material zu einer weiteren Reinigung zu erhalten. Eine solche wird durch Kristallisation aus heissem Petroläther (unter Stickstoff!) erzielt (Versuch 21).

bb) Physikalische Eigenschaften: Die farblosen Kristalle schmelzen bei 69⁰/70⁰ (unter Stickstoff). Im Hochvakuum können sie von 70⁰ nach 50⁰ destilliert werden (Versuch 21).

cc) Chemische Eigenschaften: Die thermisch bis mindestens 120⁰ (unter dem eigenen Dampfdruck oder unter gereinigtem Stickstoff) beständige Substanz zeigt bei Raumtemperatur nur mässige Hydrolyse. Bei 120⁰ erfolgt mit verdünnter Salzsäure quantitative Reaktion im Sinne der Gleichung:



⁺) Wie R.W. PARRY u. Mitarbeiter nach Abschluss dieser Arbeit mitteilten²⁹⁾, verläuft die Pyrolyse des Methylderivats $H_3B \cdot N(CH_3)_2OH$ weitgehend anders. Bei 55⁰ bildet sich unter Entwicklung von 1 Mol H_2 pro Mol Addukt glatt ein unlöslicher, weisser Festkörper, für den die Formel $(H_2B-O-NR_2)_x$ angegeben wird. Bei 125⁰ entsteht dagegen etwas mehr Wasserstoff (1.25 Mol H_2) unter zusätzlicher Bildung geringer Mengen einer schwerflüchtigen Flüssigkeit. Analytische Untersuchungen der Reaktionsprodukte wurden anscheinend nicht ausgeführt (siehe auch Seite 19, Fussnote, sowie Seite 22, Fussnote).

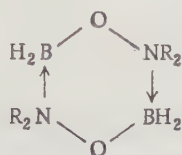
⁺⁺) Siehe d/γ; Seite 22.

Demgemäss kann das bei Versuch 21 erhaltene Verhältniss der Hydrolyseprodukte

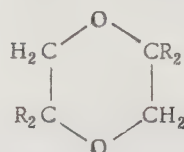
$$\text{H}_3\text{BO}_3 : \text{H}_2 : \text{NR}_2\text{OH} = 1.017 : 2 : 0.99$$

als Beweis für die Formel $\text{H}_2\text{B}-\text{O}-\text{NR}_2$ gelten.

In Benzol durchgeführte Molgewichtsbestimmungen ergaben die Werte: 199; 191; 193; 193 (Versuch 25). Demgemäss liegt die Verbindung dimer vor (theoretisches Molgewicht für die Formel $(\text{H}_2\text{B}-\text{O}-\text{NR}_2)_2 : 201.93$). In Übereinstimmung mit diesem Befund hat die Strukturformel wohl Sechsring-Charakter und ist mit dem entsprechenden Dioxanderivat isoster:



Cycloboroxazan-
Derivat.



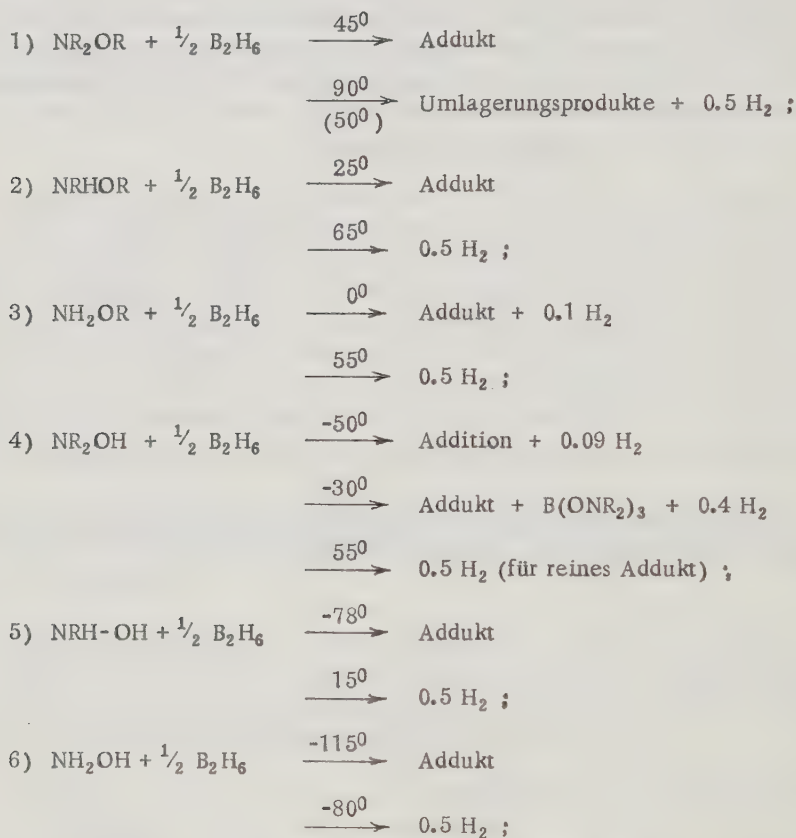
Dioxan-
Derivat

Fp.: 70^0 ; Kp_{HV}: ca. 50^0 ; Fp.:. Kp: . (bisher unbekannt)

Als Name für den Grundkörper der neuen Verbindung scheint uns die Bezeichnung „Cyclo-Boroxazan“ angemessen.

III. Diskussion und Ausblick

Eine vergleichende Betrachtung aller bisher bekannten Umsetzungsergebnisse von Hydroxylamin-Derivaten mit Diboran ⁺⁾ , wie sie in dem vereinfachten Schema



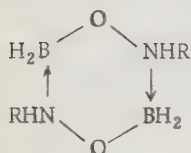
zum Ausdruck kommt ⁺⁺⁾, zeigt, dass sämtliche O-Methylhydroxylamine unterhalb von 0° ohne Wasserstoffentwicklung mit Diboran reagieren. Hydroxylamin-Derivate mit freien OH-Gruppen entwickeln dagegen mit Diboran schon ab -50° Wasserstoff, während die gereinigten Addukte weit grössere Stabilität aufweisen und sich nur unwesentlich von den Addukten der O-Methyl-derivate unter-

⁺⁾ Vorliegende Arbeit, sowie Arbeiten von R.W. PARRY u. Mitarbeitern ^{1, 2, 28, 29)} u. von H. NÖTH (siehe Seite 2).

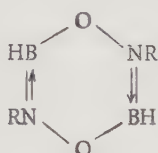
⁺⁺⁾ Die Angabe über die Abspaltung von 0.5 H₂ entspricht keiner exakten Reaktionsstufe. Sie bezieht sich auf diejenige Temperatur, bei der innerhalb 24 Stunden gerade 0.5 H₂ entstehen.

scheiden. Oberhalb 500° treten zu den Reaktionen der Wasserstoffatome und Hydroxylgruppen noch Einflüsse der Methoxygruppe. Eine Lösung der Stickstoff-Alkyl-Bindung tritt jedoch bei den Umsetzungen nur im Falle einer Zerstörung des gesamten Moleküls in irregulärem, explosivem Verlauf der Pyrolyse auf.

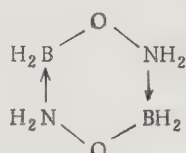
Während die Isolierung weiterer, zu Dioxanderivaten isosterer Verbindungen wie



(I)

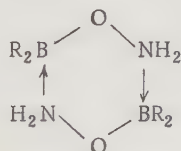


(II)



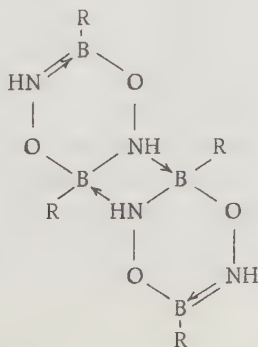
(III)

auf grosse Schwierigkeiten stösst und im Rahmen der entsprechenden Umsetzungen⁺⁾ nicht gelang, könnte eine Zurückdrängung der intramolekularen Red-Ox-Vorgänge durch Verwendung von Methyl-substituiertem Diboran vielleicht bessere Resultate erzielen. Da eine Kohlenwasserstoff-Abspaltung sich erst bei höheren Temperaturen vollzieht, könnte die Darstellung der Verbindung



(IV)

gelingen. Durch deren Pyrolyse liessen sich möglicherweise Doppelbindungen (vgl. obige Formel II) in den Sechsring einführen. Eine Polymerisation hierbei, die zu kondensierten Ringsystemen des Typus



^{+) R. W. PARRY u. Mitarbeiter²⁹⁾.}

führen würde, scheint wegen der hohen Spannung eines die beiden Sechsringe verknüpfenden Vierrings weniger wahrscheinlich. Andererseits könnte es möglicherweise gelingen, durch Umsetzung von IV mit Diboran oder anderen Hydrierungsmitteln zum Grundkörper III der Reihe zu gelangen.

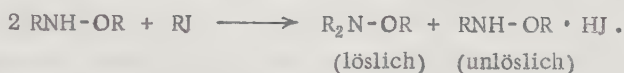
IV. Beschreibung der Versuche

1. Umsetzung von Trimethylhydroxylamin mit Diboran

a. Trimethylhydroxylamin

Versuch 1: Darstellung und Reinigung von Trimethylhydroxylamin.

Zur Darstellung von Trimethylhydroxylamin gingen wir gemäss der Vorschrift von L.W. JONES u. R. T. MAJOR⁴⁾ aus von ca. 0.4 Mol (48 g) O,N-Dimethylhydroxylamin, die in ätherischer Lösung bei Raumtemperatur mit 0.2 Mol (56 g) Methyljodid versetzt wurden:



Nach 4 Tagen wurde filtriert, die Lösung aufbewahrt und der Niederschlag mit konz. Natronlauge destilliert. Leicht flüchtiges O,N-Dimethylhydroxylamin sammelte sich in einer eisgekühlten Vorlage, wurde mit Ätzkali getrocknet und gewogen. Eine Ätherlösung des so gereinigten O,N-Dimethylhydroxylamins ging erneut in die Darstellung gemäss obiger Gleichung ein.

Die aufbewahrten Ätherlösungen, welche vornehmlich Trimethylhydroxylamin enthielten, wurden nach mehreren Ansätzen vereinigt und zwecks Befreiung von unumgesetztem RNH-OR mit ca. 0.4 Mol (48 g) Phenylisocyanat unter anfänglicher Eiskühlung versetzt:



Nach 15 Stunden lieferte eine Destillation in der stark gekühlten Vorlage eine Ätherlösung von Trimethylhydroxylamin, noch verunreinigt durch eventuell nicht umgesetztes Methyljodid, während überschüssiges Phenylisocyanat und dessen schwer flüchtiges Reaktionsprodukt mit O,N-Dimethylhydroxylamin zurückblieben. Durch Einleitung von trockenem Chlorwasserstoff-Gas in die Ätherlösung fiel Trimethylhydroxylamin-hydrochlorid aus, das abfiltriert, mit Äther gewaschen und in heissem Alkohol gelöst wurde. Durch Kühlung erhielten wir Kristalle, die nach dem Waschen mit Äther und Trocknen im Vakuum-Exsiccator bei 123⁰ schmolzen. Diese wurden mit konz. Natronlauge umgesetzt, das freie Trimethylhydroxylamin unter Feuchtigkeitsausschluss in einen stark gekühlten Schliffkolben destilliert und mittels pulverisierten Ätzkali's scharf getrocknet. Der unter Feuchtigkeitsausschluss an die Hochvakuumapparatur angeschlossene Kolben wurde auf -30⁰ gekühlt und das Trimethylhydroxylamin vom Ätzkali in den Stockteil der Apparatur abdestilliert.

Durch fraktioniertes Ausfrieren erhielten wir in einer auf ca. -100° gekühlten Falle etwa 20 ml reines Trimethylhydroxylamin. 2 Proben zeigten den gleichen Schmelzpunkt und eine übereinstimmende 0° -Tension von 225,7 mm Hg. Die Flüssigkeit wurde alsdann in den Vorratsteil der Apparatur überkondensiert und unter dem eigenen Dampfdruck aufbewahrt. Bei Raumtemperatur trat innerhalb mehrerer Monate keine Zersetzung auf, wie die unveränderte 0° -Tension bewies.

Versuch 2: Physikalische Eigenschaften von Trimethylhydroxylamin.

Eine Probe Trimethylhydroxylamin wurde in einen Schmelzpunktsapparat nach Stock kondensiert und langsam aufgetaut. Bei -97° begann sie zu schmelzen und war bei $-94,5^{\circ}$ völlig flüssig.

Die Bestimmung des Dampfdrucks wurde in einer kleinen Falle vorgenommen, die mit einem Manometer verbunden war. Schmelzbäder von Chloroform, Chlorbenzol, Tetrachlorkohlenstoff und Eis dienten als thermometrische Fixpunkte; die Temperatur wurde mittels eines Kältethermometers gemessen. Die Dampfdrucke stellten sich schnell konstant ein. In der folgenden Tabelle werden sie verglichen mit Werten, die aus der Gleichung $\log p = 8,0937 - 1568,2/T$ berechnet wurden:

Temperatur in Grad C.	Tension beobachtet	Tension berechnet
$-65,0^{\circ}$	3.5 mm Hg	3.6 mm Hg
$-45,4^{\circ}$	16.2 mm Hg	16.2 mm Hg
$-22,8^{\circ}$	67.7 mm Hg	67.7 mm Hg
0°	225.7 mm Hg	225.7 mm Hg
$+16,7^{\circ}$	463.7 mm Hg	483.4 mm Hg
$+27,6^{\circ}$		760.0 mm Hg

Zur Ermittlung des Molgewichts verdampften wir eine gewogene Probe der Substanz bei Raumtemperatur ($t^{\circ}\text{C}$) in einem Gefäß von bekanntem Volumen (v ml) und massen den sich einstellenden Druck (p):

Einwaage: 599.7 mg.

v = 758 ml; $t = 20^{\circ}\text{C}$; p = 191.7 mm Hg; entsprechend 7.93 mmol.

Molgewicht: 75.6 (berechnet für NR_2OR : 75.11).

b. Das Addukt $\text{BH}_3 \cdot \text{NR}_2\text{OR}$

Versuch 3: Umsetzung von Trimethylhydroxylamin mit Diboran.

[α .] Eine gewogene Probe Trimethylhydroxylamin wurde durch langsames Kondensieren gegen eine auf -180° gekühlte Falle an deren Wand in feiner Verteilung festgefroren. Nach dem Einkondensieren einer abgemessenen Menge Diboran wurde die Temperatur auf -97° gesteigert, überschüssiges Diboran nach 3 Stunden bei -120° abgezogen und zurückgemessen:

Einwaage:	NR_2OR :	$p = 105.5 \text{ mm Hg}$;	$v = 345.5 \text{ ml}$;	$t = 21.0^\circ\text{C}$;	
				entsprechend	1.985 mmol.
(BH_3) ₂ :	eingesetzt:	$p = 169 \text{ mm Hg}$;	$v = 347.5 \text{ ml}$;	$t = 20.7^\circ$;	
				entsprechend	3.20 mmol.
	zurückgemessen:	$p = 123.5 \text{ mm Hg}$;	$v = 346 \text{ ml}$;	$t = 21.0^\circ$;	
				entsprechend	2.33 mmol.
	verbraucht:				0.87 mmol.

Erneuter Einsatz von Diboran brachte bei -150° innerhalb 40 Minuten nur geringe Umsetzung:

(BH_3) ₂ :	eingesetzt:	$p = 118.5 \text{ mm Hg}$;	$v = 346 \text{ ml}$;	$t = 20.7^\circ$;	
				entsprechend	2.24 mmol.
	zurückgemessen:	$p = 115 \text{ mm Hg}$;	$v = 346 \text{ ml}$;	$t = 21.7^\circ$;	
				entsprechend	2.16 mmol.
	verbraucht:				0.08 mmol.
	Gesamtverbrauch an Diboran:				0.95 mmol.

Molverhältnis: $\text{NR}_2\text{OR} : \text{BH}_3 = 1 : 0.96$.

Das Reaktionsprodukt reagierte bei Raumtemperatur kaum mit einem Gemenge aus verdünnter Salzsäure und Methanol. Daher versuchten wir die Hydrolyse im Bombenrohr bei 150° vorzunehmen. Dieses hielt jedoch nach 2 Stunden dem Druck nicht mehr stand und explodierte.

[β .] Ein zweiter Ansatz Trimethylhydroxylamin wurde analog in feiner Verteilung an der Gefäßwand festgefroren und reagierte 1 Stunde lang bei -115° und 2 Stunden lang bei -97° mit einem Überschuss Diboran. Bei -115° wurde zurückkondensiert und das unverbrauchte Diboran gemessen:

NR_2OR :	$p = 130.7 \text{ mm Hg}$;	$v = 346 \text{ ml}$;	$t = 21.4^\circ$;		
				entsprechend	2.46 mmol.
(BH_3) ₂ :	eingesetzt:	$p = 233.5 \text{ mm Hg}$;	$v = 349.5 \text{ ml}$;	$t = 21.4^\circ$	
				entsprechend	4.43 mmol.
	zurückgemessen:	$p = 170 \text{ mm Hg}$;	$v = 347.5 \text{ ml}$;	$t = 18.6^\circ$;	
				entsprechend	3.24 mmol.
	verbraucht:				1.19 mmol.

Molverhältnis: $\text{NR}_2\text{OR} : \text{BH}_3 = 1 : 0.97$.

[7]. In einem dritten Ansatz reagierten Trimethylhydroxylamin und überschüssiges Diboran in der beschriebenen Weise 1,3 Stunden lang bei -116° und 3 Stunden lang bei -65° . Dann wurde zurückgemessen:

NR_2OR : p = 142.9 mm Hg; v = 346.5 ml; t = 20.7° ;	entsprechend 2.70 mmol.
$(\text{BH}_3)_2$: eingesetzt: p = 258.7 mm Hg; v = 351 ml; t = 21° ;	entsprechend 4.94 mmol.
zurückgemessen: p = 191.6 mm Hg; v = 349 ml; t = 22° ;	entsprechend 3.62 mmol.
verbraucht:	1.32 mmol.

Molverhältnis: $\text{NR}_2\text{OR} : \text{BH}_3 = 1 : 0.98$.

Das Reaktionsprodukt wurde in einem Bombenrohr bei -180° mit verdünnter Salzsäure versetzt, wobei kein Gas entstand. Das im Hochvakuum abgeschmolzene Bombenrohr wurde alsdann 8 Stunden lang auf $+150^\circ$ erwärmt und der entstandene Wasserstoff in der üblichen Weise (siehe IV/3/c) bestimmt. Im Hydrolysat wurde Borsäure mit Mannit titriert:

H_2 : p = 147.3 mm Hg; v = 601.4 ml; t = 21.9° ;	entsprechend +4.81 mmol
+: p = 108.9 mm Hg; v = 914.6 ml; t = 21.9° ;	entsprechend +5.40 mmol
-: p = 147.3 mm Hg; v = 269 ml; t = 21.9° ;	entsprechend -2.15 mmol ⁺⁾
H_2 : gesamt: $4.81 + 5.40 - 2.15 =$	8.06 mmol
H_3BO_3 : 26.1 ml 0.1n NaOH	entsprechend 2.61 mmol

Molverhältnis: $\text{B} : \text{H}^- = 1 : 3.09$.

Versuch 4: Reinigung und Dampfdruck des Addukts $\text{BH}_3 \cdot \text{NR}_2\text{OR}$.

Analog Versuch 3 entstand aus Diboran und Trimethylhydroxylamin bei -97° ein Addukt. Dieses wurde auf Raumtemperatur aufgetaut und im Hochvakuum fraktioniert destilliert. Es passierte eine Falle von -23° und sammelte sich bei -45° .

Eine Probe des Destillats wurde in ein Isoteniskop überkondensiert und der Dampfdruck bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Als Heizbad diente ein mit Wasser gefülltes 3-Liter-Becherglas:

⁺⁾ Gasrest von einem früheren Versuch.

Temperatur (°C)	Tension (mm Hg)
13.3 ⁰	11
24 ⁰	14.5
46.5 ⁰	37.7
53 ⁰	ca. 100 ; zeitlich langsam ansteigender Druck unter Bildung eines unkondensierbaren Gases.

c. Pyrolyse des Addukts $\text{BH}_3 \cdot \text{NR}_2\text{OR}$

Versuch 5: Hydrolyse des Pyrolyseprodukts.

Analog Versuch 3 reagierten 1.99 mmol Diboran mit 3.88 mmol Trimethylhydroxylamin bei -65⁰.

Molverhältnis: $\text{BH}_3 : \text{NR}_2\text{OR} = 1.02 : 1.$

Das in einem Bombenrohr unter dem eigenen Dampfdruck aufbewahrte Reaktionsprodukt schied innerhalb von 12 Stunden einen geringfügigen gelben Niederschlag aus. Es wurde alsdann 7 Stunden lang auf 97⁰ erwärmt, der entwickelte Wasserstoff gemessen und durch eine Dampfdichte-Bestimmung als solcher identifiziert:

H_2 : $p = 222.2 \text{ mm Hg}$; $v = 271.5 \text{ ml}$; $t = 23.7^0$;
entsprechend 3.25 mmol.

Eine Probe des Gases: $p = 100.8 \text{ mm Hg}$; $v = 327 \text{ ml}$; $t = 23.7^0$;
entsprechend 1.78 mmol.

Gewicht: 3.6 mg;

Molgewicht: 2.02

Der gesamte Rückstand wurde mit verdünnter Salzsäure im Bombenrohr bei 150⁰ hydrolysiert. Es entstand ein Gas, das durch eine Dampfdichtebestimmung als Wasserstoff identifiziert wurde:

H_2 : $271.2 \text{ mm Hg} = p$; $v = 270 \text{ ml}$; $t = 26^0$;
entsprechend 3.92 mmol

sowie: $p = 30.3 \text{ mm Hg}$; $v = 600 \text{ ml}$; $t = 26^0$;
entsprechend +0.973 mmol

gesamt: 4.893 mmol.

Eine Probe des Gases: $p = 142 \text{ mm Hg}$; $v = 323.5 \text{ ml}$; $t = 26^0$;
entsprechend 2.46 mmol.

Gewicht: 6.3 mg;

Molgewicht: 2.56

Molverhältnis: $B : H_2(\text{therm.}) : H_2(\text{hydr.}) = 1 : 0.82 : 1.23$.

Versuch 6: Fraktionierte Destillation des Pyrolyseprodukts.

[α]. Analog Versuch 3 addierten 2.91 mmol Trimethylhydroxylamin bei -65^0 1.44 mmol Diboran:

Molverhältnis: $BH_3 : NR_2OR = 0.99 : 1$.

Das Reaktionsprodukt schmolz scharf bei -17^0 . Bei der achtstündigen Pyrolyse im Bombenrohr bei 96^0 entstand Wasserstoff:

H_2 : $p = 145.8$ mm Hg; $v = 269$ ml; $t = 24.7^0$;
entsprechend 2.11 mmol.

Molverhältnis: $B : H_2(\text{therm.}) = 1 : 0.73$;

Der Pyrolyserückstand lieferte bei der fraktionierten Hochvakuumdestillation verschiedene Destillate, die jedoch mangels Reinheit und infolge geringer Mengen nicht identifiziert werden konnten.

[β]. Ein zweiter Ansatz von 10.8 mmol Trimethylhydroxylamin addierte bei der üblichen Umsetzung 5.45 mmol Diboran.

Molverhältnis: $BH_3 : NR_2OR = 1.01 : 1$;

Das Reaktionsprodukt wurde in ein Bombenrohr unter Vakuum eingeschmolzen und langsam aufgetaut, sowie weiter erwärmt. Bis 40^0 war auch bei längerer Versuchsdauer keine Veränderung festzustellen: Der Schmelzpunkt lag unverändert bei -17^0 , unkondensierbare Gase fehlten laut Prüfung mit dem Radiostaten. Nach 12stündiger Pyrolyse bei 50^0 war der Schmelzpunkt nur unwesentlich auf -18.5^0 gesunken und die gebildete Menge unkondensierbaren Gases war ebenfalls gering. Schliesslich wurde bei 70^0 einige Tage lang pyrolysiert, wobei sich Wasserstoff bildete:

H_2 : $p = 203$ mm Hg; $v = 918$ ml; $t = 29.7^0$;
entsprechend 9.85 mmol.

Bei der Hochvakuumdestillation des Rückstands erhielten wir mehrere Fraktionen, von denen jedoch nur die zwischen -127^0 und -97^0 aufgefangene untersucht wurde:

Einwaage: 57.5 mg;

Dampfdichtebestimmung: $p = 106$ mm Hg; $v = 136.5$ ml; $t = 21.5^0$;
entsprechend 0.787 mmol.

Molgewicht: 73;

Dampfdrucke:	-60.2^0	-43^0	-25.4^0	-16.8^0	-0.7^0
mm Hg:	8.0	23.5	66.5	103.6	227

Das Hydrolysat, welches ohne Wasserstoffentwicklung mit verdünnter Salzsäure bei 150° gebildet wurde, enthielt 0.256 mmol basischen Stickstoff und 0.158 mmol Borsäure. Obwohl die demgemäss auftretende Differenz zur Einwaage nicht geklärt werden konnte, dürfte es sich anhand eines Vergleichs der Dampfdrucke und Molgewichte vornehmlich um Trimethylhydroxylamin gehandelt haben:

Molverhältnis: $\text{BH}_3 \cdot \text{NR}_2\text{OR} : \text{NR}_2\text{OR} = 1 : 0.073$.

7. Ein dritter Ansatz von 10.23 mmol Trimethylhydroxylamin reagierte in bekannter Weise unter Addition von 5.21 mmol Diboran:

Molverhältnis: $\text{BH}_3 : \text{NR}_2\text{OR} = 1.02 : 1$.

Die Pyrolyse des Reaktionsprodukts bei 80° verlief unter Wasserstoffentwicklung:

H₂: p = 94.7 mm Hg; v = 923.5 ml; t = 19.70°;

entsprechend 4.78 mmol

sowie: p = 256 mm Hg; v = 323.5 ml; t = 19.50°; Gewicht: 9.0 mg;

entsprechend 4.525 mmol

somit Molgewicht: 1.99.

Gesamtwasserstoff:

9.305 mmol.

Die Hochvakuumdestillation des Rückstands bei einer maximalen Badtemperatur von 120° lieferte mehrere Fraktionen. Die Fallen enthielten:

aa) bei -115°: Geringe Mengen einer Substanz, die lediglich in Hinsicht auf ihren Dampfdruck näher untersucht wurde:

Temp.:	-48.5°	-31°	-18°	-10.7°	0°
mm Hg:	19.5	45	77.3	99.5	132.7
(Tension					
v. NR ₂ OR	13.2	43	95	136	230)

Trotz der recht beträchtlichen Dampfdruckdifferenz dürfte es sich in Analogie zu Ansatz 8 um unreines Trimethylhydroxylamin handeln, während die Dampfdruck-Werte im Vergleich zu Borester oder Methylaminen noch weit stärker differieren.

bb) bei -80°: 113.3 mg einer bei -78° schmelzenden Substanz. Der mit verdünnter Salzsäure erhaltene Hydrolyserückstand enthielt 1.08 mmol Borsäure, sowie 0.88 mmol basischen Stickstoff; 0.44 mmol Wasserstoff wurden entwickelt. Ausserdem entstand ein Gas, das auf Grund seines Dampfdrucks und qualitativen Chlorid-Nachweises als Methylchlorid identifiziert wurde und somit auf die Anwesenheit von Methoxygruppen schliessen liess (etwa gemäss: $\text{ROH} + \text{HCl} = \text{RCl} + \text{HOH}$).

cc) bei -35° : Nur geringe Mengen einer nicht näher untersuchten Substanz.

dd) bei 0° : 132.3 mg Festsubstanz. Der Schmelzpunkt lag bei 85° bis 93°. In Analogie zu Ansatz 5/bb dürfte es sich um $\text{BH}_3 \cdot \text{NR}_3$ handeln, wofür auch die Analysenwerte sprachen:

Die Hydrolyse wurde bei 140° mit verdünnter Salzsäure vorgenommen. Der entstandene Wasserstoff wurde nicht bestimmt. Das Hydrolysat enthielt 1.75 mmol basischen Stickstoff und 1.75 mmol Borsäure, woraus sich auf Grund der Formel $\text{BH}_3 \cdot \text{NR}_3$ eine Einwaage von 127.5 mg errechnet. Dies stimmt innerhalb 4% einigermaßen mit der tatsächlichen Einwaage überein.

ee) bei 25°: 134,2 mg einer Substanz vom Schmelzpunkt 64,5°. Bei der Hydrolyse mit verdünnter Salzsäure bei 150° entstand kein Wasserstoff. Im Hydrolysat wurden Borsäure und basischer Stickstoff bestimmt, letzterer anhand seines Dampfdrucks, Molgewichts und eines Derivats als Dimethylamin identifiziert:

$$\text{H}_3\text{BO}_3: 18.2 \text{ ml } 0.1\text{n NaOH,} \quad \text{entsprechend } 1.82 \text{ mmol.}$$

Amin: 18.16 ml 0.1n H₂SO₄, entsprechend 1.816 mmol.

Eine Probe : Einwaage: 39.15 mg; $p = 121.3$ mm Hg; $v = 137$ ml;
 $t = 27^0$; entsprechend 0.887 mmol

Molgewicht: 44.2 (berechnet für NR, H: 45.1)

Dampfdruck:	-70.5 ⁰	-58.3 ⁰	-41 ⁰	-29 ⁰	-16.7 ⁰
mm Hg:	9.2	21.5	63.3	124	210
(mm Hg berechnet)	9.7	24	72	141	267)

Bei der Umsetzung mit Phenylisocyanat entstand ein Derivat vom Schmelzpunkt 132/132,5° in quantitativer Reaktion ($\text{Fp. PhNCO} \cdot \text{NR}_2 \cdot \text{H} = 134^\circ$).

Molverhältnis: $B : NR_2H = 1 : 0.998.$

Demgemäss handelte es sich bei dieser Fraktion um $(\text{OBNR}_2)_3^{+}$:

	Fp.	B	-NR ₂	B/NR ₂
gefunden	64.5 ⁰	14.7%	59.7%	1.002
berechnet	64 ⁰	15.3%	62.2%	1

Molverhältnis der isolierten Bestandteile:

$$\begin{array}{l} \text{BH}_3 \cdot \text{NR}_2\text{OR} : \text{H}_2(\text{therm.}) : \text{NR}_2\text{OR} : \text{B}_{(800\text{-Frakt.})} : \text{BH}_3 \cdot \text{NR}_3 : (\text{OBNR}_2)_3 \\ = 10.23 : 9.30 : \text{wenig} : 1.08 : 1.75 : 1.82/3 \\ = 1 : 0.91 : \text{wenig} : 0.106 : 0.17 : 0.18/3 \end{array}$$

[†]) J. GOUBEAU и. H. KELLER, Z.f.anorg.Ch. 267, 4 [1951].

8. Ein vierter Ansatz von 2184.9 mg, entsprechend 29.1 mmol Trimethylhydroxylamin addierte in bekannter Versuchsführung 14.33 mmol Diboran.

Molverhältnis: $\text{BH}_3 : \text{NR}_2\text{OR} = 0.99 : 1$.

Das Umsetzungsprodukt liess sich quantitativ in ein Bombenrohr kondensieren und wurde unter Hochvakuum eingeschmolzen. Die Pyrolyse ging bei 80° eine Woche lang vonstatten. Erst $\frac{1}{2}$ Jahr später wurde das Bombenrohr geöffnet und der entwickelte Wasserstoff gemessen:

H_2 : $P = 212 \text{ mm Hg}$; $v = 1250.5 \text{ ml}$; $t = 21.5^\circ$;
entsprechend 14.4 mmol
sowie: $p = 165.5 \text{ mm Hg}$; $v = 1250 \text{ ml}$; $t = 21.5^\circ$;
entsprechend 11.23 mmol
insgesamt: 25.63 mmol.

CH_4 , N_2 , O_2 : durch Silikagel bei -180° zurückgehalten:
 $p = 4 \text{ mm Hg}$; $v = 1250 \text{ ml}$; $t = 21.5^\circ$; entsprechend 0.27 mmol.

Die Hochvakuumdestillation des Pyrolyseprodukts lieferte verschiedene Fraktionen. Die Fallen enthielten:

- aa) bei 20° : 524.0 mg vom Schmelzpunkt 66° konnten isoliert werden. Nach Ansatz γ handelte es sich um $(\text{OBNR}_2)_3$.
- bb) bei -10° : Es konnten 731.7 mg vom Schmelzpunkt $84^\circ/89^\circ$ isoliert werden. Eine Probe wurde bei 120° mit verdünnter Salzsäure hydrolysiert:

Einwaage: 217.5 mg;
 H_2 : $p = 179.5 \text{ mm Hg}$; $v = 917 \text{ ml}$; $t = 23^\circ$;
entsprechend 8.93 mmol.
 H_3BO_3 : 30.0 ml 0.1n NaOH, entsprechend 3.00 mmol.
Amin: 30.1 ml 0.1n H_2SO_4 , entsprechend 3.01 mmol.

Einwaage: 92.3 mg;
Dampfdichte: $p = 86.0 \text{ mm Hg}$; $v = 345 \text{ ml}$; $t = 21^\circ$;
entsprechend 1.61 mmol,
demgemäss Molgewicht: 57.4 (berechnet für NR_3 : 59.1).

<u>Dampfdruck:</u>	-74.3 ⁰	-56 ⁰	-52.5 ⁰	-39.2 ⁰
<u>Amin (mm Hg):</u>	14	45	54.5	104
<u>NR_3 (mm Hg):</u>	13	39	49	112

Es handelte sich demnach um Trimethylamin.

Molverhältnis: $\text{B} : \text{H}^- : \text{NR}_3 = 1 : 2.98 : 1.003$.

Demnach handelt es sich bei dieser Fraktion um das Addukt $\text{BH}_3 \leftarrow \text{NR}_3$:

	Fp.	B(%)	NR_3 (%)	H^- (%)
gefunden	ca. 87 ⁰	14.9	81.8	4.14
berechnet	94 ⁰	14.9	81.0	4.15

cc) bei -30⁰ : Nur unbedeutende Anteile.

dd) bei -59⁰ : Diese geringfügige Fraktion zeigte ein Schmelzpunktsintervall von 20⁰. Offenbar handelte es sich um ein Gemenge der anderen Fraktionen, weshalb eine weitere Untersuchung unterblieb.

ee) bei -70⁰ : 209.4 mg einer Substanz vom Schmelzpunkt -38⁰ / -28⁰ (Schmelzpunkt von Borsäuremethylester: -29⁰).

Eine Dampfdichtebestimmung hatte folgendes Ergebnis:

$p = 94$ mm Hg; $v = 345$ ml; $t = 23^0$; entsprechend 1.75 mmol
Molgewicht: 120 (berechnet für Borsäuremethylester: 104);

Die Dampfdrucke lagen bei:

Temperatur:	-26 ⁰	-11.3 ⁰	0.5 ⁰	6.5 ⁰	13.2 ⁰
mm Hg:	6	18	38.7	54.5	76.7
(Borester mm Hg:	6.2	18.2	35.0	52.5	76.0)

Die bei 120⁰ mit verdünnter Salzsäure durchgeführte Hydrolyse ergab:

H_2 : $p = 9$ mm Hg; $v = 264$ ml; $t = 24^0$; entsprechend 0.13 mmol
 H_3BO_3 : 19.4 ml 0.1n NaOH, entsprechend 1.94 mmol
Basischer Stickstoff: 2.9 ml 0.1n H_2SO_4 , entsprechend 0.29 mmol.

Ausserdem wurden 1.495 mmol eines Gases entwickelt, das auf Grund seines Dampfdrucks (Tension bei -79⁰ : 39 mm Hg; für CH_3Cl : 34 mm), Schmelzpunkts (-100⁰ ; Literatur: -93⁰), Molgewichts (48.3; Theorie 50.5) und seiner Unlöslichkeit in verdünnter Salzsäure als Methylchlorid identifiziert wurde. Dies lässt auf die Anwesenheit von mindestens 1.495 mmol Methoxylgruppen schliessen.

Dies macht eine Zusammensetzung aus 1.94 mmol Bor, 0.29 mmol Dimethylamin, Trimethylamin oder Trimethylhydroxylamin (Molgewicht 45.1 bis 75.1), sowie 5.53 mmol Methoxylgruppen (aus der Valenzdifferenz berechnet: $3 \cdot 1.94 - 0.29 = 5.53$) wahrscheinlich. Unter dieser Voraussetzung ergibt sich folgender Vergleich:

	% B	% OCH ₃	% Amin
Substanz	9.97	82	6.2 bzw. 10.4
berechnet für ein Gemenge	10.2	83.5	6.35
obiger Zusammensetzung	bzw. 9.82	bzw. 80.2	bzw. 10.1

Demnach besteht diese Fraktion vornehmlich aus Borsäuretrimethylester.

ff) bei -92° : Nur unbedeutende Anteile.

gg) bei -105° : 158.1 mg einer Substanz vom Schmelzpunkt -103° (Schmelzpunkt von Trimethylhydroxylamin: -97°). Eine Dampfdichtebestimmung hatte folgendes Ergebnis:

p = 113 mm Hg; v = 346 ml; t = 24° ; entsprechend 2.105 mmol

Molgewicht: 75.3 (MG_{NR₂OR}: 75.1) .

Die Dampfdrucke lagen bei:

Temperatur:	-47.5°	-31°	-19°	-11.3°	0.5°
mm Hg:	14	39.5	79	116	209
(NR ₂ OR mm Hg:	14	44	89	133	235)

Die bei 120° mit verdünnter Salzsäure durchgeführte Hydrolyse ergab:

H₂ : praktisch kein Wasserstoff

Borsäure: 1.97 ml 0.1n NaOH, entsprechend 0.2 mmol

Amine: ca. 5.14 ml 0.1n H₂SO₄, entsprechend 0.51 mmol.
(schlecht sichtbarer Umschlag.)

CH₃Cl: wurde nicht beobachtet.

Die Differenz der bei der Hydrolyse ermittelten Molzahlen zur Einwaage konnte nicht geklärt werden. Trotzdem kann auf Grund des geringen Borgehalts und der sonstigen obigen Vergleichsdaten angenommen werden, dass die vorliegende Fraktion in der Hauptsache aus Trimethylhydroxylamin bestand.

Molverhältnis der bei der Pyrolyse isolierten Substanzen:

BH ₃ · NR ₂ OR : (OBNR ₂) ₃ :	BH ₃ · NR ₃ :	B(OR) ₃ :	NR ₂ OR :	H ₂
= 28.9 7.4/3 10 1.84 2.10 25.63				
= 1 0.256/3 0.35 0.064 0.073 0.89 .				

Versuch 7: Irreguläre Pyrolyse.

[α .] Bei bekannter Versuchsführung addierten 10.20 mmol Trimethylhydroxylamin bei -65° 5.085 mmol Diboran.

Molverhältnis: $B_2H_6 : NR_2OR = 0.5015 : 1$.

Das Reaktionsprodukt wurde unter Hochvakuum in ein Bombenrohr eingeschmolzen und bei 100° pyrolysiert. Der Rohrinhalt färbte sich dunkel und es bildeten sich unkondensierbare Gase: entsprechend 27.48 mmol.

Eine Probe der inhomogenen Gasmischung wurde durch eine auf -180° gekühlte Falle geleitet, die mit Silikagel beschickt war: Über die Hälfte des Gases wurde absorbiert. Dies lässt auf die Anwesenheit bedeutender Mengen Methan neben Wasserstoff schliessen. Eine genaue Trennung konnte nicht durchgeführt werden, da die Anwesenheit von Methan zu spät erkannt worden war.

Der dunkelbraune Rückstand bestand aus mehreren Fraktionen:

aa) farblose, leicht flüchtige Substanzen, die nicht näher untersucht wurden.

bb) Schwer flüchtige, in Benzol lösliche Substanzen:

- 1) $K_{p_{HV}}$ über 70° ; Fp.: 52° ;
- 2) $K_{p_{HV}} = \text{ca. } 30^{\circ}$; Fp.: 52° .

Beide Fraktionen wurden auf Grund ihrer geringen Menge nicht weiter untersucht.

cc) In Benzol unlöslicher Rückstand: Mit verdünnter Salzsäure entstand bei 150° kein Wasserstoff. Ein Teil (1) wurde gelöst, ein Rückstand (2) blieb ungelöst:

- 1) Amin: 24.8 ml 0.1n H_2SO_4 , entsprechend 2.48 mmol
 H_3BO_3 : 42.2 ml 0.1n NaOH, entsprechend 4.22 mmol
- 2) Das dunkelbraune Pulver löste sich in Königswasser. Die Lösung enthielt Bor. Vermutlich handelte es sich um elementares Bor.

[β .] Ein weiterer Ansatz Trimethylhydroxylamin addierte bei bekannter Versuchsführung Diboran im

Molverhältnis: $B_2H_6 : NR_2OR = 6.076 : 12.0 = 0.506 : 1$.

Nach zwölfstündiger Pyrolyse bei 80° hatte sich der Inhalt des Bombenrohrs dunkel gefärbt. Auf eine weitere Untersuchung wurde verzichtet.

2. Umsetzung von N,N-Diäthylhydroxylamin mit Diboran bzw. Lithiumboranat

a. N,N-Diäthylhydroxylamin

Versuch 8: Darstellung und Reinigung des verwendeten N,N-Diäthylhydroxylamins. Dampfdrucke.

Im Einklang mit der von R.W. DUNSTAN u. E. GOULDING⁹⁾ gegebenen Vorschrift verdünnten wir 102 ml 30proz. Perhydrol mit 404 ml Wasser und versetzten diese Lösung mit 102 ml Diäthylamin. Das Reaktionsgemisch wurde durch Wasser gekühlt. Nach 24 Stunden wurde mit konz. Salzsäure angesäuert, auf ein geringes Volumen eingengt und mit konz. Lauge neutralisiert. Aus der mit überschüssiger konz. Sodalösung versetzten Flüssigkeit liess sich das freie N,N-Diäthylhydroxylamin durch mehrmaliges Schütteln mit Äther abtrennen. Die vereinigten Ätherauszüge wurden durch Pottasche getrocknet, fraktioniert destilliert und das farblose N,N-Diäthylhydroxylamin erneut in trockenem Äther gelöst. Durch Umsetzung mit einer ätherischen Lösung von wasserfreier Oxalsäure gewannen wir das Oxalat, welches aus Methanol umkristallisiert wurde und einen Schmelzpunkt von 138⁰ zeigte.

Das gereinigte Oxalat wurde alsdann erneut mit konz. Sodalösung umgesetzt, im Vakuum fraktioniert destilliert und das freie N,N-Diäthylhydroxylamin mit Pottasche getrocknet. Destillation an der Kolonne bei 131 mm Hg lieferte eine Hauptfraktion, die bei 87.2⁰ ± 0.1⁰ überging.

Die in einem Schliffkolben gesammelte Flüssigkeit wurde unter Stickstoff aufbewahrt und hielt sich so monatelang farblos, während an der Luft nach einem Tag bräunliche Verfärbung eintrat. Eine Probe wurde unter Ausschluss von Luftfeuchtigkeit an die Hochvakuumapparatur angeschlossen und bei Raumtemperatur in den Stock-Teil kondensiert. Sie wies einen Schmelzpunkt von -5.7⁰ bis -5.5⁰ auf. Unter dem eigenen Dampfdruck aufbewahrt veränderte sich dieser innerhalb von Monaten nicht.

Der Dampfdruck wurde in einem Isoteniskop gemessen.

In folgender Tabelle wird er verglichen mit aus der Gleichung

$$\log p = 9.2483 - 2570/T$$

berechneten Werten:

Temperatur:	0 ⁰	17.5 ⁰	26 ⁰	30.6 ⁰	44.8 ⁰	58.7 ⁰	67.8 ⁰	77 ⁰	87.2 ⁰	99 ⁰
gefunden mm Hg:	1	3.5	3.6	6.5	13.6	30.9	50.5	86.3	131	231
berechnet mm Hg:	0.7	2.6	4.6	6.2	14.7	32.0	51.5	81.2	131	221

Ergebnis: N,N-Diäthylhydroxylamin wurde sorgfältig gereinigt. Es schmilzt bei -5.7⁰ bis -5.5⁰ und kann unter dem eigenen Dampfdruck (vermutlich auch unter Stickstoff) unzersetzt aufbewahrt werden. Der Dampfdruck folgt etwa der Gleichung

$$\log p = 9.2483 - 2570/T .$$

Versuch 9: Titration von N,N-Diäthylhydroxylamin.

Eine Probe von 1226.05 mg N,N-Diäthylhydroxylamin wurde in überschüssiger 0.1n H_2SO_4 gelöst und mit 0.1n NaOH gegen Bromphenolblau zurücktriert. Der Umschlag ist nicht besonders scharf, genügt jedoch einigermassen den Anforderungen.

Verbrauch: 136 ml 0.1n H_2SO_4 , entsprechend 1.36 mmol
Äquivalentgewicht: 90.2 (berechnet: 89.14).

Entsprechend der bei N-Methylhydroxylamin üblichen ¹⁰⁾ Methode wurde eine gegen Methylorange gerade noch saure Lösung von N,N-Diäthylhydroxylamin bereitet und auf 100 ml aufgefüllt. In einem Becherglas wurden 75 ml einer gesättigten Lösung von Natriumbicarbonat vorgelegt, auf ca. +10° gekühlt und mit genau 5 ml einer Jod-Jodkalium-Lösung versetzt. Unter Verwendung von Stärke-Indikator wurde das freie Jod mit der Lösung von N,N-Diäthylhydroxylamin bis zur völligen Entfärbung titriert. Der Umschlag ist sehr scharf, doch muss gegen Ende der Titration langsam verfahren werden. Die Kühlung schien zwar keinen Einfluss auf die Ergebnisse zu haben, doch wurde sie vorsichtshalber in Analogie zum N-Methylhydroxylamin beibehalten.

Eine Lösung, enthaltend 2.01 mmol N,N-Diäthylhydroxylamin, wurde auf 100 ml aufgefüllt: 2.01 mmol/100 ml. 14.8 ml dieser Lösung entfärbten 5 ml einer 0.12n Jod-Jodkalium-Lösung; das entspricht 4.05 mmol Jod für 100 ml NR_2OH -Lösung.

1 mmol NR_2OH verbraucht demnach 2.01 Äquivalente Jod.

Ergebnis: NR_2OH kann acidimetrisch gegen Bromphenolblau (oder Methylorange) mit genügender Genauigkeit titriert werden. Hierbei werden Amine miterfasst. Genauer ist die Titration mit Jod, wobei pro Mol NR_2OH 2 Val Jod verbraucht und Amine nicht mittitriert werden.

b. Umsetzung von N,N-Diäthylhydroxylamin mit Diboran unter verschiedenen Bedingungen

α. Hydrolyse und Pyrolyse des gesamten Reaktionsprodukts

Versuch 10: Umsetzung bei -103°, -65°, -30° und +20°. Hydrolyse des Reaktionsproduktes.

Eine Probe N,N-Diäthylhydroxylamin kondensierte in der Hochvakuum-apparatur langsam in eine auf -180° gekühlte Falle. Durch stetiges tieferes Eintauchen der Falle in flüssige Luft erzielten wir eine feine Verteilung des festgefrorenen N,N-Diäthylhydroxylamins. Ein Überschuss Diboran wurde ebenfalls in die Falle einkondensiert, auf -103° aufgetaut, nach einiger Zeit über-

schüssiges Diboran und entstandener Wasserstoff abgepumpt und mittels Kühlung auf -195° B_2H_6 ausgefroren. Nach Bestimmung des überschüssigen Diborans wurde dieses erneut zur Reaktion gebracht und nach 1 Stunde unter gleichen Bedingungen zurückgemessen:

NR_2OH : 337.3 mg, entsprechend 3.79 mmol

B_2H_6 : eingesetzt: $p = 336.9$ mm Hg; $v = 763$ ml; $t = 21.5^{\circ}$;
entsprechend 13.95 mmol

zurückgemessen: nach Anfangsreaktion:

$p = 309,5$ mm Hg; $v = 762.5$ ml; $t = 21.7^{\circ}$
entsprechend 12.80 mmol

nach weiterer einstündiger Reaktion:

$p = 305.3$ mm Hg; $v = 762.4$ ml; $t = 18.7^{\circ}$;
entsprechend 12.74 mmol

Gesamtverbrauch: 1.21 mmol

H_2 : bei der Reaktion insgesamt entwickelt:

$p = 14.1$ mm Hg; $v = 265$ ml; $t = 20^{\circ}$;
entsprechend 0.204 mmol

Molverhältnis: $NR_2OH : BH_3 : H_2 = 3.13 : 2 : 0.17$.

Die Umsetzung wurde bei -65° mit dem überschüssigen Diboran fortgesetzt, nach einer Stunde die flüchtigen Anteile abgepumpt und wie oben bestimmt:

B_2H_6 : eingesetzt: 12.80 mmol

zurückgemessen: $p = 304.7$ mm Hg; $v = 762.3$ ml; $t = 21.7^{\circ}$;
entsprechend 12.60 mmol

Gesamtverbrauch: 1.35 mmol

H_2 : erneut entwickelt: $p = 15.7$ mm Hg; $v = 265$ ml; $t = 22^{\circ}$;
entsprechend 0.226 mmol

gesamt: 0.430 mmol

Molverhältnis der gesamten Reaktionspartner:

$NR_2OH : BH_3 : H_2 = 2.81 : 2 : 0.319$.

Das überschüssige Diboran reagierte erneut bei -30° . Nach einer Stunde ergab sich folgendes Bild:

B_2H_6 : zurückgemessen: $p = 286.5$ mm Hg; $v = 762$ ml; $t = 23.7^{\circ}$;
entsprechend 11.75 mmol

Gesamtverbrauch: $13.95 - 11.75 = 2.20$ mmol

H_2 : bei -30° entwickelt: $p = 74.6$ mm Hg; $v = 267$ ml; $t = 22.7^{\circ}$;
entsprechend 1.077 mmol

gesamt: $0.430 + 1.077 = 1.507$ mmol

Molverhältnis der gesamten Reaktionspartner:

$$\text{NR}_2\text{OH} : \text{BH}_3 : \text{H}_2 = 1.72 : 2 : 0.685.$$

Nach Rückführung des überschüssigen Diborans in die Reaktion lief diese bei Raumtemperatur weiter. Innerhalb von 60 Stunden reagierten:

$$\begin{array}{ll} \text{B}_2\text{H}_6 : \text{zurückgemessen: } p = 260 \text{ mm Hg; } v = 760.5 \text{ ml; } t = 21^\circ; & \text{entsprechend } 10.75 \text{ mmol} \\ \text{Gesamtverbrauch: } 13.95 - 10.75 = & 3.20 \text{ mmol} \\ \text{H}_2 : \text{bei Raumtemperatur entwickelt: } p = 264.3 \text{ mm Hg; } v = 273 \text{ ml; } & \\ t = 21^\circ; & \text{entsprechend } 3.94 \text{ mmol} \\ \text{gesamt: } 3.93 + 1.507 = & 5.437 \text{ mmol} \end{array}$$

Molverhältnis der gesamten Reaktionspartner:

$$\text{NR}_2\text{OH} : \text{BH}_3 : \text{H}_2 = 1.185 : 2 : 1.70.$$

Bei 140° wurde das Reaktionsprodukt mit verdünnter Schwefelsäure hydrolysiert. Nach 5 Stunden wurde der gebildete Wasserstoff gemessen und im Hydrolysat basischer Stickstoff sowie Borsäure nachgewiesen:

$$\begin{array}{ll} \text{H}_2 : p = 213.0 \text{ mm Hg; } v = 918 \text{ ml; } t = 21^\circ; & \text{entsprechend } 10.64 \text{ mmol} \\ \text{N: } 35.25 \text{ ml } 0.1\text{n } \text{H}_2\text{SO}_4, & \text{entsprechend } 3.525 \text{ mmol} \\ \text{B: } 55.2 \text{ ml } 0.1\text{n } \text{NaOH}, & \text{entsprechend } 5.52 \text{ mmol} \end{array}$$

Zusammensetzung des Reaktionsprodukts demnach:

$$\text{N} : \text{B} : \text{H}^+ = 1.275 : 2 : 3.86.$$

(Die scheinbaren Verluste an Bor und Stickstoff sind teils auf die hohe Hydrolysetemperatur, teils auf schleppenden Indikatorumschlag bei den Titrationen zurückzuführen⁺⁾ .)

Ergebnis: Bei -103° reagiert N,N-Diäthylhydroxylamin mit Diboran etwa im Verhältnis $\text{NR}_2\text{OH} : \text{BH}_3 = 3 : 2$. Wasserstoff wird nur in geringem Umfang entwickelt.

Bei -65° tritt wenig weiteres Diboran in Reaktion, doch steigt die Wasserstoffentwicklung etwas stärker auf 0.16 mmol H_2 pro mmol BH_3 .

Bei -30° ergibt sich stärkere Addition von Diboran unter kräftiger Wasserstoffentwicklung, so dass auf 1 Mol NR_2OH schon 1.16 Mol BH_3 bzw. 0.398 Mol H_2 entfallen.

Diese Reaktionsweise setzt sich bei Raumtemperatur weiter fort, so dass pro Mol NR_2OH 1.69 Mol BH_3 unter Entwicklung von 1.435 Mol H_2 umgesetzt wurden. Das Reaktionsprodukt enthält noch etwa 2 Äquivalente Hydrid-Wasserstoff pro Mol Bor, stellt jedoch keine einheitliche Substanz dar.

⁺⁾ Siehe Seite 16, Fussnote.

Versuch 11: Umsetzung stöchiometrischer Mengen bei 20°.

Pyrolyse des Reaktionsprodukts.

Fein verteiltes (siehe Versuch 10) N,N-Diäthylhydroxylamin wurde zuerst bei -80°, dann bei Raumtemperatur 12 Stunden lang mit Diboran umgesetzt und das überschüssige B₂H₆ zurückgemessen:

NR ₂ OH: 1268.8 mg,	entsprechend 14.26 mmol
B ₂ H ₆ : eingesetzt: p = 374 mm Hg; v = 354.5 ml; t = 21.2°;	entsprechend 7.21 mmol
zurückgemessen: p = 6 mm Hg; v = 342 ml; t = 24°;	entsprechend 0.11 mmol
verbraucht:	7.10 mmol
H ₂ : bei der Reaktion entwickelt: p = 133 mm Hg; v = 915.5 ml; t = 19.5°;	entsprechend 6.66 mmol

Molverhältnis: NR₂OH : BH₃ : H₂ = 2.01 : 2 : 0.94.

Bei der Erwärmung des Reaktionsprodukts auf 70° entstand reichlich Wasserstoff. Die Gasentwicklung verlangsamte sich allmählich und wurde nach 2 Stunden unmerklich:

H ₂ : p = 184.5 mm Hg; v = 917 ml; t = 24°;	entsprechend 9.11 mmol
Bei Umsetzung und Pyrolyse insgesamt entstandener Wasserstoff:	
6.66 + 9.11 =	17.77 mmol

Molverhältnis: NR₂OH : BH₃ (umgesetzt) : H₂ (gesamt)

= 2.01	:	2	:	2.50
= 1.005	:	1	:	1.25

Ergebnis: Stöchiometrische Mengen NR₂OH und Diboran reagieren bei Raumtemperatur annähernd quantitativ im Verhältnis:



Hierbei entsteht, wie die starke Wasserstoffentwicklung zeigt, kein reines Addukt der Zusammensetzung BH₃ · NR₂OH. Die Pyrolyse liefert ebenfalls reichlich Wasserstoff, so dass insgesamt die von der Gleichung



geforderte Menge Wasserstoff weit überschritten wird.

Versuch 12: Umsetzung in Äther. Pyrolyse des gesamten Reaktionsprodukts.

N,N-Diäthylhydroxylamin wurde in 100 ml absolutem Äther gelöst und über Nacht bei -80° mit etwa stöchiometrischen Mengen Diboran umgesetzt. Nach kurzer Erwärmung auf 0° wurde der Äther bei -30° zusammen mit überschüssigem Diboran abgezogen und Petroläther vom Siedepunkt ca. 95° zugefügt.

NR ₂ OH: 11037.6 mg	entsprechend 124.0 mmol
(Dichtebestimmung: 8603.1 mg	entsprechend 10.0 ml;
Dichte: 0.86)	
B ₂ H ₆ : eingesetzt:	63.3 mmol
H ₂ : bei -80° entwickelt: p = 144.5 mm Hg; v = 916 ml; t = 18° ;	
	entsprechend 7.28 mmol
bei 0° entwickelt: p = 96.5 mm Hg; v = 915 ml; t = 22.5° ;	
	entsprechend 4.79 mmol
gesamt:	12.07 mmol

$$\begin{aligned} \text{Molverhältnis: NR}_2\text{OH} : \text{BH}_3 (\text{eingesetzt}) : \text{H}_2 (\text{ges.}) \\ = 1 : 1.02 : 0.097 \end{aligned}$$

Die klare Petrolätherlösung wurde auf ca. 65° bis 75° erwärmt, wobei reichlich Wasserstoff entstand. Nach Abziehen des Petroläthers bei -20° wurde der Rückstand im Hochvakuum destilliert. Durch fraktioniertes Ausfrieren ergaben sich 3 Flüssigkeiten: A ($65^{\circ} > K_{\text{PHV}} > 32^{\circ}$); B ($32^{\circ} > K_{\text{PHV}} > -35^{\circ}$); C ($-35^{\circ} > K_{\text{PHV}} > -180^{\circ}$).

A: Einwaage: 209.0 mg;	
Hydrolyse bei 120° mit verdünnter HCl:	
H ₂ : p = 52 mm Hg; v = 913 ml; t = 24.5° ;	
	entsprechend 2.56 mmol
N: 15.6 ml 0.1n H ₂ SO ₄ ,	entsprechend 1.56 mmol
NR ₂ OH: $(100/22,625) \cdot 0.30 =$	1.32 mmol
NR ₂ H: demnach $1.56 - 1.32 =$	0.24 mmol
B: 17.1 ml 0.1n NaOH,	entsprechend 1.71 mmol

Da schon die schwerstflüchtige Fraktion A beträchtliche Mengen Amin enthielt, wurden die restlichen Fraktionen verworfen.

Ergebnis: Eine ätherische Lösung von 1 Mol NR₂OH reagiert mit $\frac{1}{2}$ Mol Diboran unterhalb 0° unter relativ geringfügiger Wasserstoffentwicklung (0.1 Mol H₂ pro Mol NR₂OH). Zieht man den Äther im Vakuum ab und löst den Rückstand in Petroläther, so liefert die Pyrolyse dieser Lösung keine aminfreie Fraktion.

Eine grobgereinigte Probe hatte ein Molgewicht von 74.4, einen Schmelzpunkt von $-50^{\circ} / -49.5^{\circ}$ und eine 0° -Tension von 65.5 mm Hg. (Die entsprechenden Werte für $\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ betragen: MG = 73.1; $\text{Fp} = -50^{\circ}$; 0° -Tension = 71 mm Hg;)
1.013 mmol NR_2H entsprechen 74 mg bzw. 73 mg NR_2 -;

Summe der ermittelten Bestandteile: 95.1 mg

Differenz zur Einwaage: 4.4 mg (entsprechend 4 bis 5 mmol H^-)

Molverhältnis: $B : -NR_2 : H^- = 2 : 0.99 : (4 \text{ bis } 5)$

Formel: vermutlich $B_2H_5-NR_2$;

B: Die Fraktion wies nach dem Auftauen einen Dampfdruck von ca. 150 mm Hg auf. Dieser ging jedoch unter Kristallisation der Flüssigkeit bald auf 10 mm Hg zurück. Eine Reinigung durch Hochvakuumdestillation lieferte in der auf 0^0 gekühlten Falle leicht sublimierbare Nadeln vom Schmelzpunkt $43.5^0/44.5^0$ (unter Stickstoff gemessen). In der Hochvakuumapparatur konnten sie gerade noch bewegt werden.

Analyse: Einwaage: 157.0 mg;

Hydrolyse mit verdünnter HCl bei 150^0 :

H_2 : p = 74 mm Hg; v = 913.5 ml; t = 23^0 ;

entsprechend 3.65 mmol

B: 18.8 ml 0.1n NaOH,

entsprechend 1.88 mmol

bzw. 20.3 mg;

N: 18.04 0.1n H_2SO_4 ,

entsprechend 1.804 mmol

Eine Probe des Amins:

Molgew. 73; Fp: -50^0 ; 2^0 -Tension: 70.5 mm Hg;

Literaturdaten für Diäthylamin:

MG: 73.1; Fp: -50^0 ; 2^0 -Tension: 78 mm Hg;

1.804 mmol NHR_2 entsprechen 130 mg $-NR_2$;

Vergleich der Substanz mit $(H_2B-NR_2)_2$:

	% B	% $-NR_2$	% H^-	Fp.
Substanz:	12.9	83.0	2.34	44^0
$(H_2B-NR_2)_2$:	12.7	84.9	2.37	44^0

Molverhältnis: $B : -NR_2 : H^- = 1.04 : 1 : 2.02$.

Formel: $(H_2B-NR_2)_2$; ursprünglich monomer anfallend, trat bald Dimerisierung ein.

C: Geringfügige Fraktion, die verworfen wurde.

D: 289.9 mg der Substanz wurden mit verdünnter HCl bei 150^0 hydrolysiert:

H_2 : p = 147.5 mm Hg; v = 916 ml; t = 19^0 ;

entsprechend 7.40 mmol

N: 26.2 ml 0.1n H_2SO_4 ,

entsprechend 2.62 mmol

B: 43.6 ml 0.1n NaOH,

entsprechend 4.36 mmol

Molverhältnis: $N : B : H^- = 0.60 : 1 : 1.70$.

Die Fraktion bestand demnach nicht aus einer einheitlichen Substanz.

E: 194.4 mg der zähflüssigen Substanz wurden bei 150° mit verdünnter HCl hydrolysiert:

H_2 : $p = 82.5$ mm Hg; $v = 914$ ml; $t = 21.20^\circ$;
entsprechend 4.10 mmol
N: 17.17 ml 0.1n H_2SO_4 , entsprechend 1.717 mmol.
Eine Probe reduzierte Silbernitrat, enthielt also noch Hydroxylamin.
1.717 mmol NR_2OH entsprechen 153 mg;
B: 20.9 ml 0.1n NaOH, entsprechend 22.6 mg bzw. 2.09 mmol.
Summe der isolierten Bestandteile: 179.7 mg;
Differenz zur Einwaage: 14.7 mg bzw. 7.6%.

Molverhältnis: $B : N : H^- = 1.00 : 0.83 : 1.965$.

Auch diese Fraktion zeigte keine definierte Zusammensetzung, näherte sich allerdings der Formel $(BH_2 - ONR_2)_x$.

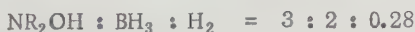
F: 64.6 mg der zähflüssigen Substanz wurden bei 150° mit verdünnter HCl hydrolysiert:

H_2 : $p = 65$ mm Hg; $v = 266.5$ ml; $t = 21^\circ$;
entsprechend 0.94 mmol
N: 4.87 ml 0.1n H_2SO_4 , entsprechend 42.9 mg NR_2OH bzw.
0.487 mmol
B: 5.9 ml 0.1n NaOH, entsprechend 6.4 mg bzw. 0.59 mmol
Summe der isolierten Bestandteile: 50.2 mg
Differenz zur Einwaage: 14.4 mg bzw. 22%

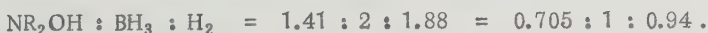
Molverhältnis: $B : N : H^- = 1.21 : 1 : 1.93$

Infolge der hohen Hydrolysetemperatur⁺⁾ lieferte diese Analyse kein befriedigendes Ergebnis. Auf jeden Fall besaß diese Fraktion jedoch nicht die Zusammensetzung eines reinen $(H_2B - O - NR_2)_x$.

Ergebnis: In Analogie zu Versuch 10 setzen sich N,N-Diäthylhydroxylamin und Diboran bei -65° etwa im Verhältnis



unter Entwicklung von wenig Wasserstoff um. Wurde die Umsetzung bei Raumtemperatur vorgenommen, so betrug das Molverhältnis:



Das Reaktionsprodukt enthielt vornehmlich Reduktionsprodukte des NR_2OH , darunter $(H_2B - NR_2)_2$ und vermutlich $B_2H_5 - NR_2$, während reine Substanzen mit B-O-N-Bindungen nicht gefasst werden konnten.

^{+) Siehe Seite 16, Fussnote.}

Versuch 14: Umsetzung bei -40^0 . Fraktionierte Destillation des Reaktionsprodukts.

4813.8 mg N,N-Diäthylhydroxylamin, entsprechend 54.1 mmol, reagierten bei -80^0 und später bei -40^0 mit einem Überschuss Diboran, von dem 23.3 mmol verbraucht wurden. Hierbei entstanden 7.36 mmol H_2 :

Molverhältnis: $NR_2OH : BH_3 : H_2 = 2.32 : 2 : 0.316$.

Bei Erwärmung auf Raumtemperatur und anschliessender Hochvakuumdestillation bildete sich weiterer Wasserstoff, so dass insgesamt 20.89 mmol entwickelt wurden:

Molverhältnis: $NR_2OH : BH_3 : H_2 = 1.16 : 1 : 0.45$.

Ausserdem entstanden 2 Fraktionen. Fraktion A ging bei Raumtemperatur über und sammelte sich in Fallen, die auf 0^0 und -15^0 gekühlt waren. Fraktion B sublimierte bei ca. 65^0 :

A: Ausbeute: 4414 mg wurden isoliert, entsprechend 42.9 mmol $BH_3 \cdot NR_2OH$.

Eine Probe von 192.6 mg wurde bei 150^0 mit verdünnter HCl hydrolysiert:

H_2 : $p = 110.5$ mm Hg; $v = 914.5$ ml; $t = 22.5^0$;

entsprechend 5.47 mmol

N: 17.3 ml 0.1n H_2SO_4 , entsprechend 154 mg NR_2OH bzw. 1.73 mmol

B: 19.34 ml 0.1n NaOH, entsprechend 21 mg Bor bzw. 1.934 mmol

Summe der ermittelten Bestandteile: 180.5 mg;

Differenz zur Einwaage: 12.1 mg, entsprechend 6.3%⁺⁾ .

Molverhältnis: $B : N : H^- = 1 : 0.9 : 2.83$.

Demnach und gemäss Vergleich mit Versuch 18 bestand diese Fraktion im wesentlichen aus dem Addukt $BH_3 \cdot NR_2OH$.

B: Ausbeute: 216 mg Festkörper, entsprechend 0.79 mmol
 $B(ONR_2)_3$;

Fp: ca. 100^0 ;

Durch Vergleich mit Versuch 16 ergibt sich: Diese Fraktion bestand aus $B(ONR_2)_3$.

Ergebnis: N,N-Diäthylhydroxylamin reagiert mit einem Überschuss Diboran bei -40^0 etwa im Verhältnis $NR_2OH : BH_3 : H_2 = 1.16 : 1 : 0.16$. Bei Erwärmung des Reaktionsprodukts auf Raumtemperatur entstehen pro Mol umgesetztes BH_3 ca. 0.02 Mol $B(ONR_2)_3$, 0.98 Mol $BH_3 \cdot NR_2OH$ und 0.45 Mol Wasserstoff. Die in Hinsicht auf isoliertes $B(ONR_2)_3$ sehr hohe Wasserstoffentwicklung (siehe Seite 19) ist wahrscheinlich auf Reduktionserscheinungen infolge der ziemlich hohen Umsetzungstemperatur zurückzuführen. Daher ist das isolierte Addukt $BH_3 \cdot NR_2OH$ stark verunreinigt.

⁺⁾ Siehe Seite 16, Fussnote.

Versuch 15: Umsetzung bei -105^0 und -50^0 . Fraktionierte Destillation des Reaktionsprodukts.

557.8 mg N,N-Diäthylhydroxylamin, entsprechend 6.26 mmol, wurden in feiner Verteilung 30 Minuten lang bei -135^0 und 8 Minuten lang bei -105^0 mit einem Überschuss Diboran umgesetzt, von dem 1.99 mmol in Reaktion traten. Es entstanden 0.072 mmol Wasserstoff:

Molverhältnis: $\text{NR}_2\text{OH} : \text{BH}_3 : \text{H}_2 = 3.15 : 2 : 0.036$.

Das überschüssige Diboran setzte sich bei -50^0 nur in geringem Mass weiter um, so dass insgesamt 2.06 mmol B_2H_6 verbraucht wurden. Der entwickelte Wasserstoff stieg auf 0.447 mmol:

Molverhältnis: $\text{NR}_2\text{OH} : \text{BH}_3 : \text{H}_2 = 3.04 : 2 : 0.217$.

Bei Erwärmung auf Raumtemperatur spaltete das flüssige Reaktionsprodukt erneut Wasserstoff ab, so dass dessen Menge auf 1.917 mmol anwuchs:

Molverhältnis: $\text{NR}_2\text{OH} : \text{BH}_3 : \text{H}_2 = 3.04 : 2 : 0.93$.

Die Hochvakuumdestillation des Rückstands ergab 2 Fraktionen, von denen die erste bei Raumtemperatur überging, während die zweite bei ca. 65^0 sublimierte. Eine saubere Trennung und Analyse konnte infolge geringer Mengen nicht durchgeführt werden, doch zeigt ein Vergleich mit analogen Ergebnissen aus Versuch 16 und 17, dass es sich um das Addukt $\text{BH}_3 \cdot \text{NR}_2\text{OH}$ und die Verbindung $\text{B}(\text{ONR}_2)_3$ handeln musste.

Ergebnis: N,N-Diäthylhydroxylamin reagiert mit einem Überschuss Diboran zwischen -105^0 und -50^0 etwa im Verhältnis



Während bei -105^0 kaum Wasserstoff entsteht, liefert die Umsetzung bei -50^0 0.109 Mol H_2 pro Mol umgesetztes BH_3 . Erwärmung auf Raumtemperatur hatte ein Anwachsen des Wasserstoffs auf 0.465 Mol pro Mol BH_3 zur Folge. Der Rückstand besteht vermutlich aus unreinem $\text{BH}_3 \cdot \text{NR}_2\text{OH}$ und wenig $\text{B}(\text{ONR}_2)_3$.

Versuch 16: Umsetzung bei -105^0 und -80^0 . Fraktionierte Destillation des Reaktionsprodukts.

aa. Ein 1. Ansatz von 3880.8 mg NR_2OH (Fp: $-5.5^0 / -5.7^0$), entsprechend 43.54 mmol, reagierte mit einem Überschuss Diboran. Bei -80^0 wurden 12.24 mmol addiert und nach Erwärmung des Reaktionsprodukts auf Raumtemperatur insgesamt 11.6 mmol H_2 entwickelt:

Molverhältnis: $\text{NR}_2\text{OH} : \text{BH}_3 : \text{H}_2 = 3.56 : 2 : 0.947$.

Die Hochvakuumdestillation des Rückstands lieferte in einer auf -15° gekühlten Falle eine grössere Menge Flüssigkeit (A) und bei $+50^{\circ}$ ein Sublimat (B):

B: Ausbeute: 746.8 mg (entsprechend 2.72 mmol $B(ONR_2)_3$). Fp: ca. 100° ;

Analyse: Einwaage: 312.1 mg;

Hydrolyse mit verdünnter HCl bei 120° lieferte:

H_2 : Es wurde kein Wasserstoff entwickelt.

N: 33.5 ml 0.1n H_2SO_4 , entsprechend 3.35 mmol

NR_2OH : $(100/9.2) \cdot 0.3$ mmol, entsprechen 287.3 mg bzw.
3.26 mmol

NR_2H : 3.35 - 3.26 mmol, entsprechen 6.5 mg bzw. 0.09 mmol

B: 11.2 ml 0.1n NaOH, entsprechen 12.1 mg bzw. 1.12 mmol

Summe der ermittelten Bestandteile: 305.9 mg;

Differenz zur Einwaage: 6.2 mg bzw. 2%.

Molverhältnis: $B : NR_2O^- : NR_2H = 1 : 2.91 : 0.08$

Vergleich der Substanz mit $B(ONR_2)_3$:

	% B	% NR_2O^-	% NR_2^-
Substanz	3.88	92.1	2.08
$B(ONR_2)_3$	3.94	96.06	0

A: Die Flüssigkeit wurde bei -85° und -50° nochmals einige Stunden lang mit Diboran umgesetzt, von dem, unter Entwicklung von 2.19 mmol H_2 , 2.15 mmol reagierten. Nach erneuter Hochvakuumdestillation erhielten wir 2821 mg Flüssigkeit, die bei -15° ausgefroren wurde.

Ausbeute: 2821 mg (entsprechend 21.4 mmol $BH_3 \cdot 1.33 NR_2OH$);

Analyse: Einwaage: 192.6 mg;

Hydrolyse bei 120° mit verdünnter HCl lieferte:

H_2 : $p = 90.0$ mm Hg; $v = 914$ ml; $t = 25^{\circ}$;

entsprechend 4.41 mmol

N: 18.85 ml 0.1n H_2SO_4 , entsprechend 1.885 mmol

NR_2OH : $(100/15.8) \cdot 0.3025$ mmol, entsprechen 170.5 mg bzw.
1.915 mmol

NR_2H : ---; (der negative Wert 1.885 - 1.915 erklärt sich durch den etwas schleppenden Umschlag der acidimetrischen N-Titration).

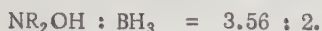
B: 14.4 ml 0.1n NaOH, entsprechend 15.6 mg bzw. 1.44 mmol

Summe aller ermittelten Bestandteile: 190.5 mg;

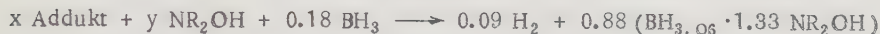
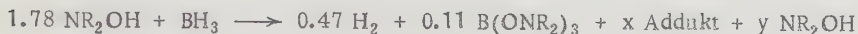
Differenz zur Einwaage: 2.1 mg bzw. 1%.

Molverhältnis: $B : H^- : NR_2OH = 1 : 3.06 : 1.33$.

Ergebnis: Bei -80^0 reagiert NR_2OH mit Diboran im Molverhältnis:

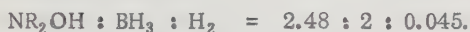


Hierbei wird wenig Wasserstoff entwickelt. Erst bei Erwärmung des Umsetzungsprodukts auf Raumtemperatur erreicht der Wasserstoff den Wert 0.47 Mol pro Mol BH_3 . Ausserdem entstanden 0.11 Mol $\text{B(ONR}_2)_3$, sowie das Addukt $\text{BH}_3 \cdot \text{NR}_2\text{OH}$, noch verunreinigt durch überschüssiges NR_2OH . Die empirische Bildungs-gleichung lautet:

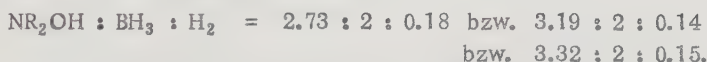


[bb.] Dieses Ergebnis wird durch 3 weitere Ansätze bestätigt:

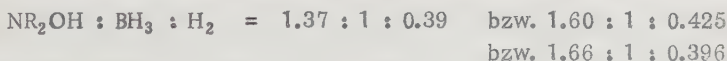
Bei -105^0 reagierte NR_2OH mit Diboran unter geringer Wasserstoffentwicklung im Molverhältnis:



Bei -80^0 ergaben sich Molverhältnisse:



Das gebildete Reaktionsprodukt schmolz bei $-43^0/-34^0$. Bei -30^0 setzte stärkere Wasserstoffentwicklung ein, die sich bei Raumtemperatur zum Molverhältnis



steigerte.

Die Hochvakuumdestillation des Rückstands zeigte ebenfalls zu Ansatz aa analoge Ergebnisse. Eine leicht flüchtige Fraktion (A) und ein Sublimat (B) wurden bei -10^0 bzw. $+50^0$ aufgefangen. Die Analysen ergaben lediglich verlässliche Wasserstoff-Werte, während Bor und Stickstoff zu hoch bzw. zu tief gefunden wurden^{+) :}

A: Fp: ca. $-40^0/-30^0$ (starke Unterkühlungserscheinungen!).

Dampfdruck:	29 ⁰	41 ⁰	50.5 ⁰	61 ⁰	75 ⁰
mm Hg:	3.4	10	25.7	69	Zersetzung unter Bildung unkonden- sierbarer Gase.

Analysen: Hydrolyse bei 150^0 mit verdünnter HCl .

Molverhältnisse: $\text{B} : \text{NR}_2\text{OH} : \text{H}^- = \text{ca.}^{+)} 1 : 1.06 : 2.82 \text{ bzw.}^{++)} 1 : 1.24 : 2.88$

⁺⁾ Siehe Seite 16, Fussnote

⁺⁺⁾ Fraktion A wurde beim 3. Ansatz nicht untersucht.

Infolge der qualitativen und teilweisen quantitativen Übereinstimmung mit Ansatz aa kann diese Fraktion als $\text{BH}_3 \cdot \text{NR}_2\text{OH}$ angesprochen werden, das mit NR_2OH verunreinigt ist.

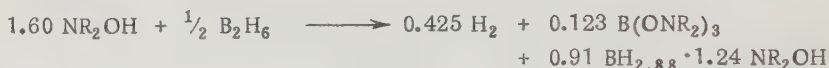
B: Fp: $101^0/103^0$ Analysen: Hydrolyse bei 150^0 mit verdünnter HCl !

Molverhältnisse: B : H : N = ca.<sup>+) 1 : 0.1 : 2.26 bzw. 1 : 0 : 2.41
bzw. 1 : 0 : ?</sup>

Borgehalt in %: 4.48% bzw. 4.9% bzw. 4.39%.

Infolge der qualitativen und teilweisen quantitativen Übereinstimmung mit Ansatz aa kann diese Fraktion als $\text{B}(\text{ONR}_2)_3$ angesprochen werden.

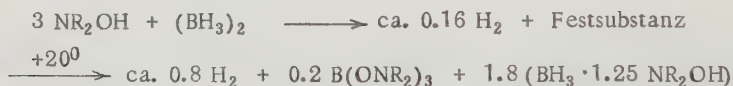
Die empirischen Bildungsgleichungen lauten:



bzw.⁺⁺⁾



Gesamtergebnis: Bei -80^0 reagieren N,N-Diäthylhydroxylamin und Diboran etwa im Sinne der Gleichung:



Versuch 17: Umsetzung in Äther, Fraktionierte Destillation des Reaktionsprodukts.

Die bisherigen Versuche zeigten, dass bei höherer Umsetzungstemperatur unerwünschte Red-Ox-Reaktionen eintreten. Andererseits tritt bei -80^0 zu wenig Diboran in Reaktion, um ein reines Addukt der Formel $\text{BH}_3 \cdot \text{NR}_2\text{OH}$ zu gewinnen. Wir versuchten daher den für die Umsetzung ungünstigen festen Aggregatzustand des N,N-Diäthylhydroxylamins durch Arbeiten in ätherischer Lösung zu umgehen.

28.7 ml N,N-Diäthylhydroxylamin, entsprechend 24.65 g bzw. 277 mmol, wurden in 80 ml Äther gelöst und bei -80^0 mit 139 mmol B_2H_6 umgesetzt (Molverhältnis $\text{NR}_2\text{OH}:\text{BH}_3 = 1:1$). Nach einigen Stunden wurde der entstandene Wasserstoff gemessen, die Lösung auf Raumtemperatur erwärmt und hierbei entstandener Wasserstoff ebenfalls bestimmt:

⁺⁾ Siehe Seite 16 , Fussnote

⁺⁺⁾ Beim 1. Ansatz wurden keine Ausbeuten ermittelt.

NR ₂ OH: 28.7 ml	entsprechend 277	mmol
B ₂ H ₆ : eingesetzt: p = 419 mm Hg; v = 6050 ml; t = 19°;	entsprechend 139	mmol
zurückgemessen: p = 12 mm Hg; v = 753 ml; t = 20°;	entsprechend 0.5	mmol ⁺⁾
verbraucht:	138.5	mmol
H ₂ : bei -80° entwickelt: p = 272.5 mm Hg; v = 1252.5 ml; t = 21°;	entsprechend 18.55	mmol
bei Raumtemperatur entwickelt: p = 504 mm Hg; v = 1252 ml;	t = 20°, entsprechend 34.5	mmol
gesamt:	53.05	mmol

Molverhältnis: bei 80° : $\text{NR}_2\text{OH} : \text{BH}_3 : \text{H}_2 = 1.00 : 1 : 0.067$;
bei Raumtemperatur : $\text{NR}_2\text{OH} : \text{BH}_3 : \text{H}_2 = 1.00 : 1 : 0.19$.

Die Hochvakuumdestillation des Rückstands lieferte mehrere Fraktionen. Bei tieferer Temperatur gingen Äther und eventuell nicht umgesetztes, aber noch gelöstes Diboran über. Bei Raumtemperatur destillierte die Hauptfraktion (A), und zwischen 40° und 100° geringe Mengen Flüssigkeit (B):

A: Die Fraktion wurde nochmals im Hochvakuum von +15° nach 0° destilliert. Eine Probe des Destillats zeigte bei näherer Untersuchung folgende Eigenschaften: Fp: -24° / -22°. Die Neigung zur Unterkühlung ist sehr ausgeprägt. Kleine Mengen erstarrten nicht einmal nach mehreren Tagen bei -80°.

Dichte: 10 ml entsprachen 8487 mg; $d_{20} = 0.849$.

Analyse: Einwaage: 212.6 mg;

Hydrolyse bei 120° mit verdünnter HCl:

H₂: p = 124 mm Hg; v = 915 ml; t = 20° entsprechend 6.20 mmol

N: 20.0 ml 0.1n H_2SO_4 , entsprechend 2.00 mmol

NR₂OH: $(100/14.7) \cdot 0.30$ mmol, entsprechend 181.5 mg bzw. 2.04 mmol

NR₂H: ---; (der scheinbar negative Wert 2.00 - 2.04 ist auf schleppenden Indikatorumschlag der acidimetrischen Titration zurückzuführen).

B: 21.15 ml 0.1n NaOH, entsprechend 22.9 mg bzw. 2.115 mmol

Summe aller isolierten Bestandteile: 210.6 mg:

Differenz zur Einwaage: 2.0 mg bzw. 0.94%.

Molverhältnis: B : H⁺ : NR₂OH = 1 : 2.93 : 0.97.

Vergleich der Substanz mit $\text{BH}_3 \cdot \text{NR}_2\text{OH}$:

	% B	% H ⁻	% NR ₂ OH
Substanz	10.77	2.92	85.5
BH ₃ · NR ₂ OH:	10.49	2.97	86.5

Formel: $\text{BH}_3 \cdot \text{NR}_2\text{OH}$.

^{+) Überschüssiges Diboran wurde bei -80° einige Zeit im Hochvakuum von der Ätherlösung abgepumpt.}

B: Diese Fraktion wurde verworfen, da die vorige Fraktion A schon die gesuchte Zusammensetzung aufwies und die qualitativen Eigenschaften auch nicht mit der Substanz $B(ONR_2)_3$ (siehe Versuch 16/aa/B) übereinstimmten.

Ergebnis: Setzt man N,N-Diäthylhydroxylamin bei -80° in Äther mit der stöchiometrischen Menge Diboran um, so erhält man in guter Ausbeute das reine Addukt $BH_3 \cdot NR_2OH$. Die Wasserstoffentwicklung ist auffallend gering (nach Erwärmung auf Raumtemperatur 0.19 Mol pro Mol BH_3).

Auch konnte kein $B(ONR_2)_3$ gefasst werden.

c. Umsetzung von N,N-Diäthylhydroxylamin-hydrochlorid mit Lithiumboranat

Versuch 18: Umsetzung in Äther und fraktionierte Destillation des Reaktionsprodukts.

N,N-Diäthylhydroxylamin-hydrochlorid wurde bei 100° im Hochvakuum getrocknet und unter Äther verrieben. Die Umsetzung mit einem Unterschuss einer ätherischen Lithiumboranat-Lösung fand über Nacht bei Raumtemperatur statt. Die anfänglich heftige Wasserstoffentwicklung liess nach einiger Zeit nach. Schliesslich wurde die Lösung filtriert, der Äther bei -25° abgezogen und der Rückstand im Hochvakuum destilliert, wobei die Badtemperatur bis 100° gesteigert wurde. Wir erhielten 4 Fraktionen bei -180° , -30° , $+40^\circ$ und $+50^\circ$, von denen jedoch nur die zweite in grösserer Ausbeute vorlag und näher untersucht wurde:

Kp_{HV} : zwischen -30° und $+40^\circ$;

Analyse: Einwaage: 231.7 mg;

Hydrolyse bei 120° mit verdünnter HCl:

H_2 : 132.8 mm Hg; $v = 915.5$ ml; $t = 22^\circ$; entsprechend 6.60 mmol

N: 22.46 ml 0.1n H_2SO_4 , entsprechend 2.246 mmol

NR_2OH : $(100/13.9) \cdot 0.302$ mmol, entsprechend 2.17 mmol
bzw. 193 mg;

NR_2H : 0.076 mmol, entsprechend 5.6 mg bzw. 0.076 mmol

B: 22.4 ml 0.1n NaOH, entsprechend 24.2 mg bzw. 2.24 mmol

Summe aller ermittelten Bestandteile: 229.4 mg;

Differenz zur Einwaage: 2.3 mg bzw. 1%.

Molverhältnis: $B : H^+ : NR_2OH : NR_2H = 1 : 2.95 : 0.97 : 0.034$.

Ergebnis: Setzt man N,N-Diäthylhydroxylamin-hydrochlorid in ätherischer Lösung bei Raumtemperatur mit einem Unterschuss Lithiumboranat um, so entsteht eine Ätherlösung von ziemlich reinem $BH_3 \cdot NR_2OH$. Letzteres kann durch fraktionierte Hochvakuumdestillation rein erhalten werden.

d. Pyrolyse isolierter Addukte $\text{BH}_3 \cdot \text{NR}_2\text{OH}$ verschiedenen Reinheitsgrads

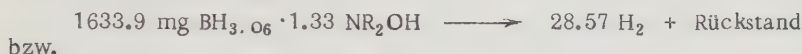
Während die unter b/α erwähnte Pyrolyse des nicht weiter aufgearbeiteten Umsetzungsprodukts aus N,N-Diäthylhydroxylamin und Diboran unter unerwünscht starken Red-Ox-Reaktionen keine Fraktion der gesuchten Zusammensetzung $(\text{H}_2\text{B}-\text{O}-\text{NR}_2)_x$ lieferte, versuchten wir nun durch Pyrolyse des isolierten Addukts $\text{BH}_3 \cdot \text{NR}_2\text{OH}$ zum Ziel zu gelangen, das in verschiedenen Reinheitsgraden zur Verfügung stand.

Versuch 19: Pyrolyse eines Addukts der Zusammensetzung $\text{BH}_3 \cdot 0,6 \cdot 1,33 \text{NR}_2\text{OH}$.

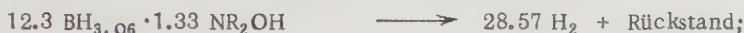
949.3 mg Addukt der Zusammensetzung $\text{BH}_3 \cdot 0,6 \cdot 1,33 \text{NR}_2\text{OH}$ aus Versuch 16/aa/A wurden mehrere Stunden lang auf 65° erwärmt. Es entstanden 17.8 mmol H_2 .

Auf die gleiche Weise wurden 684.6 mg desselben Addukts 15 Stunden lang pyrolysiert unter Entwicklung von 10.77 mmol H_2 .

Insgesamt ergibt sich so die Gleichung:



bzw.



Die Hochvakuumdestillation des Rückstands lieferte 5 Fraktionen:

A ($60^\circ > K_{\text{PHV}} > 40^\circ$), B ($40^\circ > K_{\text{PHV}} > 15^\circ$), C ($15^\circ > K_{\text{PHV}} > 0^\circ$),
D ($0^\circ > K_{\text{PHV}} > 25^\circ$), E ($-25^\circ > K_{\text{PHV}} > -180^\circ$):

A: Fp: $40^\circ/63^\circ$.

Ausbeute: 297 mg;

Analyse: Einwaage: 118.6 mg; Hydrolyse bei 120° mit verd. HCl:

H_2 : p = 98 mm Hg; v = 268 ml; t = 24° ;

entsprechend 1.41 mmol

N: 12.5 ml 0.1n H_2SO_4 ,

entsprechend 1.25 mmol

NR_2O^- : $(100/27.9) \cdot 0.30$ mmol,

entsprechend 1.075 mmol

bzw. 94.6 mg

NR_2^- : 1.25 - 1.075 mmol, entsprechend 12.6 mg bzw. 0.175 mmol

B: 9.44 ml 0.1n NaOH, entsprechend 10.2 mg bzw. 0.944 mmol

Summe aller isolierten Bestandteile: 118.8 mg

Differenz zur Einwaage: 0.2 mg bzw. 0.17%.

Molverhältnis: B : H^- : NR_2O^- : NR_2^- = 1 : 1.5 : 1.14 : 0.185.

E: Flüssigkeit.

Analyse: Einwaage: 71.6 mg;

Hydrolyse bei 120⁰ mit verdünnter HCl:

H₂: p = 32.8 mm Hg; v = 265 ml; t = 22⁰ ;

entsprechend 0.473 mmol

N: 8.35 ml 0.1n H₂SO₄,

entsprechend 0.835 mmol

NR₂O-: (100/34.52) · 0.30 · 2/5 mmol,

entsprechend 0.348 mmol

bzw. 30.7 mg;

NR₂-: 0.835 - 0.348 mmol, entsprechend 35 mg bzw.

0.487 mmol

B: 4.55 ml 0.1n NaOH, entsprechend 4.9 mg bzw.

0.455 mmol

Summe der ermittelten Bestandteile: 71.1 mg;

Differenz zur Einwaage: 0.5 mg bzw. 0.7%.

Molverhältnis: B : H⁻ : NR₂O- : NR₂- = 1 : 1.04 : 0.765 : 1.07.

Die restlichen Fraktionen wurden nicht weiter untersucht, da sowohl die schwerst- wie die leichtflüchtigste Fraktion beträchtlichen Amingehalt aufwiesen.

Ergebnis: Bei der Pyrolyse eines stark mit NR₂OH verunreinigten Addukts BH₃ · NR₂OH entstand Wasserstoff:



Bei der Aufarbeitung des Rückstands konnten nur Fraktionen mit beträchtlichem Amingehalt, jedoch keine der Zusammensetzung (H₂B-O-NR₂)_x gefasst werden.

Versuch 20: Pyrolyse eines Addukts der Zusammensetzung B_{1.06}H₃ · 0.95 NR₂OH.

In drei Ansätzen wurde das aus Versuch 14 stammende Addukt der Zusammensetzung B_{1.06}H₃ · 0.95 NR₂OH bei 65⁰ bis 75⁰ zwischen 1 Stunde und 36 Stunden pyrolysiert. Der entstandene Wasserstoff wurde gemessen:

1) 483.7 mg Addukt $\xrightarrow[75^0]{36 \text{ Std.}}$ 5.89 H₂ + Rückstand
bzw. +)

4.6 B_{1.06}H₃ · 0.95 NR₂OH $\longrightarrow$ 5.89 H₂ + Rückstand

2) 986.4 mg Addukt $\xrightarrow[24 \text{ Std.}]{70^0}$ 11.06 H₂ + Rückstand
bzw. +)

9.35 B_{1.06}H₃ · 0.95 NR₂OH $\longrightarrow$ 11.06 H₂ + Rückstand

3) 459.9 mg Addukt $\xrightarrow[65^0]{1 \text{ Std.}}$ 4.91 H₂ + Rückstand
bzw. +)

4.36 B_{1.06}H₃ · 0.95 NR₂OH $\longrightarrow$ 4.91 H₂ + Rückstand

+) 192.6 mg Addukt entsprachen 1.934 mmol B (Versuch 14).

Die Hochvakuumdestillation der Rückstände lieferte verschiedene Fraktionen:
 A ($100^0 > K_{p_{HV}} > 40^0$); B ($40^0 > K_{p_{HV}} > 20^0$); C ($20^0 > K_{p_{HV}} > 0^0$);
 D ($0^0 > K_{p_{HV}} > -20^0$); E ($-20^0 > K_{p_{HV}} > -180^0$);

A: Fp: $58^0/68^0$; ein kleiner Teil: $66^0/70^0$;

Ausbeute: 328.1 mg;

Analyse: Einwaage: 121.25 mg;

Hydrolyse bei 150^0 mit verdünnter HCl: ⁺⁾

H₂: Eine Probe von 169.3 mg Einwaage: p = 214 mm Hg; v = 271 ml;
 t = 19^0 entsprechend 3.18 mmol;

das entspricht für 121.25 mg Einwaage ca. 2.28 mmol H₂;

N: 11.75 ml 0.1n H₂SO₄, entsprechend 1.175 mmol

NR₂O-: (25/7.0) · 0.30, entsprechend 1.07 mmol

bzw. 94.3 mg;

NR₂-: 1.175 - 1.07 mmol, entsprechend 0.105 mmol

bzw. 7.6 mg;

B: 11.55 ml 0.1n NaOH, entsprechend 1.155 mmol

bzw. 12.5 mg;

Summe aller isolierten Bestandteile: 116.7 mg;

Differenz zur Einwaage: 4.55 mg bzw. 3.8%.

Molverhältnis: B : H⁻ : NR₂O- : NR₂- = 1 : 1.98 : 0.93 : 0.091.

B: Ausbeute: 119.6 mg einer nicht weiter untersuchten Flüssigkeit.

C: Ausbeute: 41.75 mg;

Analyse: Einwaage: 41.75 mg;

Hydrolyse bei 150^0 mit verdünnter HCl: ⁺⁾

H₂: p = 65 mm Hg; v = 266.5 ml; t = 23^0 ;
 entsprechend 0.935 mmol;

N: 4.36 ml 0.1n H₂SO₄, entsprechend 0.436 mmol

NR₂O-: ca. (50/44.1) · 0.15 mmol, entsprechend 0.17 mmol

bzw. 15 mg;

NR₂-: ca. 0.436 - 0.17 = 0.266 mmol

bzw. 19.1 mg

B: 4.55 ml 0.1n NaOH, entsprechend 4.93 mg bzw. 0.455 mmol

Summe aller isolierten Bestandteile: 40 mg;

Differenz zur Einwaage: 1.75 mg bzw. 4.2%.

Molverhältnis: B : H⁻ : NR₂O- : NR₂- = 1 : 2.05 : 0.374 : 0.585.

⁺⁾ Siehe Seite 16, Fussnote.

D: Nicht weiter untersucht. Geringe Ausbeuten !

E: Geringe Ausbeuten! Auf Grund von Voruntersuchungen wurden über 50% NR₂-Gehalt festgestellt und die Fraktion daher verworfen.

Ergebnis: Bei der Pyrolyse des Addukts der Zusammensetzung B_{1.06}H₃ · 0.95 NR₂OH entstand Wasserstoff im Sinne des Schemas:



In einer Ausbeute von ca. 17% konnte bei der Hochvakuumdestillation des Rückstands eine Fraktion gefasst werden, die in ihrer Zusammensetzung etwa einem verunreinigten (H₂B-O-NR₂)_x entsprach.

Versuch 21: Pyrolyse eines Addukts der Zusammensetzung B_{1.02}H₃ · 0.99 NR₂OH.
N,N,N',N'-Tetraäthylcycloboroxazan.

10 ml des in Versuch 17 isolierten Addukts der Zusammensetzung B_{1.02}H₃ · 0.993 NR₂OH, entsprechend 8487 mg bzw. 83 mmol, wurden unter Stickstoff vorsichtig erwärmt. Bei ca. 65⁰ setzte eine deutliche Wasserstoffentwicklung ein, die bei 70⁰ unter langsamer Selbsterwärmung stärker wurde. Bei 75⁰ verlief die Pyrolyse stürmisch, konnte jedoch mehrmals durch schnelles Kühlen mit einem -80⁰-Bad gemässigt werden. Im späteren Verlauf des Versuchs misslang jedoch einmal die Bremsung der Pyrolyse, so dass die Wasserstoffentwicklung nicht mehr kontrolliert werden konnte und innerhalb kürzester Zeit zum Stillstand kam. Der Rückstand lieferte bei der anschliessenden Hochvakuumdestillation mehrere Fraktionen: A (120⁰ > K_{PHV} > 70⁰); B (70⁰ > K_{PHV} > 50⁰); C (50⁰ > K_{PHV} > 36⁰); D (36⁰ > K_{PHV} > 18⁰); E (18⁰ > K_{PHV} > 0⁰); F (0⁰ > K_{PHV} > -15⁰); G (-15⁰ > K_{PHV} > -30⁰); H (120⁰ < K_{PHV}).

Die Fraktionen H und G wurden wegen Geringfügigkeit nicht weiter untersucht.

F: Ausbeute: 162.5 mg; flüssig .

Analyse: Einwaage: 162.5 mg;

Hydrolyse bei 120⁰ mit verdünnter HCl:

H₂: p = 82 mm Hg; v = 267 ml; t = 22⁰ ;

entsprechend 1.186 mmol

N: 18.83 ml 0.1n H₂SO₄,

entsprechend 1.883 mmol

NR₂O-: (100/34.44) · 0.30 mmol,

entsprechend 0.872 mmol

bzw. 76.8 mg;

NR₂-: 1.883 - 0.872 mmol, entsprechend 72.8 mg bzw. 1.011 mmol

B: 10.63 ml 0.1n NaOH, entsprechend 11.5 mg bzw. 1.063 mmol

Summe aller ermittelten Bestandteile: 162.3 mg;

Differenz zur Einwaage: 0.2 mg bzw. 0.1%.

Molverhältnis: $B : H^- : NR_2O^- : NR_2^- = 1 : 1.11 : 0.82 : 0.95.$

Fraktion E und D wurden wegen Geringfügigkeit nicht weiter untersucht.

C: Ausbeute: 133.4 mg Flüssigkeit.

Analyse: Einwaage: 133.4 mg;

Hydrolyse bei 120° mit verdünnter HCl;

H_2 : p = 60.5 mm Hg; v = 913 ml; t = 20°

N: 14.82 ml 0.1n H_2SO_4 ,

NR_2O^- : $(100/45.82) \cdot 0.30$ mmol,

NR_2^- : 1.482 - 0.655 mmol,

B: 13.9 ml 0.1n NaOH,

entsprechend 3.02 mmol

entsprechend 1.482 mmol

entsprechend 0.655 mmol

bzw. 57.7 mg;

entsprechend 0.827 mmol

bzw. 59.6 mg;

entsprechend 1.39 mmol

bzw. 15.05 mg;

Summe aller ermittelten Bestandteile: 135.39 mg;

Differenz zur Einwaage: 2 mg bzw. 1.5%.

Molverhältnis: $B : H^- : NR_2O^- : NR_2^- = 1 : 2.17 : 0.47 : 0.595.$

A+B: Beide Fraktionen erstarrten nach längerer Zeit, wurden vereinigt und aus Petroläther unter Stickstoff umkristallisiert;

Fp: 69°/70°;

Ausbeute: 1485 mg; das entspricht 14.7 (BH_2-O-NR_2);

Analyse: Einwaage: 106.0 mg;

Hydrolyse bei 120° mit verdünnter HCl;

H_2 : p = 144.7 mmHg; v = 269 ml; t = 20°;

N: 10.69 ml 0.1n H_2SO_4 ,

NR_2O^- : $(100/28.52) \cdot 0.30$ mmol =

NR_2^- : 1.069 - 1.051 mmol =

B: 10.8 ml 0.1n NaOH,

entsprechend 2.125 mmol

entsprechend 1.069 mmol

entsprechend 1.051 mmol

bzw. 92.7 mg;

entsprechend 0.018 mmol

bzw. 1.3 mg;

entsprechend 1.08 mmol

bzw. 11.7 mg;

Summe aller ermittelten Bestandteile: 107.85 mg;

Differenz zur Einwaage: 1.85 mg bzw. 1.75%.

Molverhältnis: $B : H^- : NR_2O^- : NR_2^- = 1 : 1.97 : 0.975 : 0.017.$

Vergleich der Substanz mit $\text{H}_2\text{B}-\text{O}-\text{NR}_2$:

	% B	% H ⁻	% $\text{NR}_2\text{O}-$
Substanz:	11.04	2.02	87.5
$\text{H}_2\text{B}-\text{O}-\text{NR}_2$:	10.72	2.00	87.28

Ergebnis: Die Pyrolyse des reinen Addukts $\text{BH}_3 \cdot \text{NR}_2\text{OH}$ bei 65° bis 75° liefert in einer Ausbeute von ca. 18% eine Substanz der Zusammensetzung $(\text{BH}_2-\text{O}-\text{NR}_2)_x$. Ausserdem entstehen mehrere Fraktionen mit beträchtlichem Gehalt an Diäthylamin-Verbindungen, was auf weitgehende Reduktion des Diäthylhydroxylamins schliessen lässt.

Versuch 22: Explosive Pyrolyse eines Addukts der Zusammensetzung
 $\text{B}_{1.02}\text{H}_3 \cdot 0.993 \text{NR}_2\text{OH}$.

10 ml des in Versuch 17 isolierten Addukts der Zusammensetzung $\text{B}_{1.02}\text{H}_3 \cdot 0.993 \text{NR}_2\text{OH}$, entsprechend 83 mmol, wurden unter Vakuum in ein starkwandiges Bombenrohr eingeschmolzen, das ca. 75 ml fasste. Innerhalb zweier Tage wurde die Temperatur langsam von 50° auf 65° gesteigert. Bei einer weiteren Temperaturerhöhung auf 75° explodierte das Bombenrohr. Ob sich bei der letzten Temperaturerhöhung eine spontane Reaktion abspielte oder die Belastungsgrenze des Bombenrohrs durch den bis 65° entstandenen Wasserstoff gerade erreicht war, kann nicht angegeben werden. Falls der Verlauf der Pyrolyse analog zu Versuch 20 angenommen wird, sollte im Bombenrohr etwa ein Wasserstoff-Druck von 17 atm geherrscht haben.

Ergebnis: Die Pyrolyse des Addukts $\text{BH}_3 \cdot \text{NR}_2\text{OH}$ kann bei ca. 75° auch einen stürmischen Verlauf unter Entwicklung übergrosser Gasmengen nehmen.

e. Molgewichte

Versuch 23: Molgewicht des Addukts $\text{BH}_3 \cdot \text{NR}_2\text{OH}$.

Das Addukt der Zusammensetzung $\text{BH}_{2.82} \cdot 1.06 \text{NR}_2\text{OH}$ aus Versuch 16/bb wurde einer kryoskopischen Molgewichtsbestimmung in Benzol unterzogen:

Nr. der Bestimmung (n)	Einwaage	relativer Fp. (T_n)	$T_{n-1} - T_n$	Molgewicht
0	26.4 g Benzol	2.466	---	---
		2.467		
		2.464		
1	53.1 mg Addukt	2.370	0.097 ⁰	105.7
		2.363		
		2.369		
		2.369		
2	58.8 mg Addukt	2.268	0.102 ⁰	111.5
		2.267		
		2.266		
3	81.4 mg Addukt	2.132	0.137 ⁰	115
		2.131		
		2.128		

Mittelwert der Molgewichte: 110.7;

Berechnetes Molgewicht für die Formel $BH_3 \cdot NR_2OH$: 102.

Ergebnis: Das Addukt $BH_3 \cdot NR_2OH$ liegt bei 5⁰ in Benzol monomer gelöst vor.

Versuch 24: Molgewicht der Verbindung $B(ONR_2)_3$.

2 Proben der Substanz $B(ONR_2)_3$ aus Versuch 16/aa/B wurden der kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmung in absolutem Benzol unterzogen⁺⁾ :

Nr. der Bestimmung (n)	Einwaage	relativer Fp. (T_n)	$T_{n-1} - T_n$	Molgewicht
0	26.4 g Benzol	2.779	---	---
		2.776		
		2.779		
1	164.4 mg $B(ONR_2)_3$	2.672	0.119 ⁰	267.5
		2.659		
		2.660		
		2.657		
2	270.3 mg $B(ONR_2)_3$	2.464	0.202 ⁰	259
		2.459		
		2.455		
		2.460		
		2.455		

⁺⁾ Das Benzol wurde frisch

Mittelwert der Molgewichte: 263;

Berechnetes Molgewicht für die Formel $B(ONR_2)_3$: 275.2.

Ergebnis: $B(ONR_2)_3$ liegt bei +5⁰ in Benzol monomer gelöst vor.

Versuch 25: Molgewicht des Boroxazan-Derivats $(H_2B-O-NR_2)_2$.

4 Proben der Substanz $(H_2B-O-NR_2)_x$ aus Versuch 21/A+B wurden einer kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmung in absolutem Benzol unterzogen^{+) :}

Nr. der Bestimmung (n)	Einwaage	relativer Fp. (T_n)	$T_{n-1} - T_n$	Molgewicht
0	26.4 g Benzol	2.770	2.771 ⁰	---
		2.770		
		2.772		
1	89.5 mg Substanz	2.690	2.684 ⁰	0.087 ⁰
		2.685		
		2.682		
		2.685		
2	118.2 mg Substanz	2.568	2.564 ⁰	0.120 ⁰
		2.564		
		2.562		
		2.564		
3	126.6 mg Substanz	2.436	2.437 ⁰	0.127 ⁰
		2.436		
		2.439		
4	290.6 mg Substanz	2.151	2.145 ⁰	0.292 ⁰
		2.139		
		2.142		
		2.147		

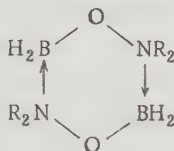
Mittelwert der Molgewichte: 194;

Berechnetes Molgewicht für die Formel $(H_2B-O-NR_2)_2$: 201.93;

Konzentration bei Bestimmung 4 : 0.21 Mol/Liter Bor.

⁺⁾ Das Benzol wurde frisch von einer Lithiumhydrid-Suspension abdestilliert.

Ergebnis: Im Konzentrationsbereich 0.03 Mol Bor/Liter bis 0.21 Mol Bor/Liter liegt die Substanz $(\text{H}_2\text{B}-\text{O}-\text{NR}_2)_x$ in Benzol bei 50° dimer gelöst vor. Demnach kommt ihr die Summenformel $(\text{H}_2\text{B}-\text{O}-\text{NR}_2)_2$ und die Strukturformel



zu. Sie ist mit dem entsprechenden Dioxanderivat isoster.

3. Analysenmethoden.

a. Abfüllen und Einwiegen der Substanzen

Wie allgemein bekannt ist, sind Hydride des Bors empfindlich gegen jede Feuchtigkeit. Ausserdem gehen B-C-Bindungen oftmals Reaktionen mit Luft-sauerstoff ein. Um von vornherein jede hierdurch entstehende Verfälschung der Versuchsergebnisse auszuschalten, arbeiteten wir stets entweder im Hochvakuum oder unter gereinigtem Stickstoff^{†)}.

Substanzen, die bei Raumtemperatur wenigstens einige Millimeter Dampfdruck aufwiesen, wurden in einer Stock'schen Hochvakuumapparatur bewegt. Die Substanz wurde hierbei durch entsprechende Kühlung (Kühlbäder aus Trichloräthylen, Petroläther, flüssiger Luft, flüssigem Stickstoff u. s. w.) ausgefroren, alle flüchtigen Stoffe mittels einer Quecksilberdiffusionspumpe abgezogen und schliesslich die Quecksilberventile geschlossen. Durch Auftauen der Substanz und Abkühlung eines mit einem Schiff'schen Hahn versehenen und mittels Mikroschliff an die Apparatur angeschlossenen Kölbchens wurde die Substanz quantitativ in dieses überkondensiert (Prüfung mit Radiostat oder McLeod-Barometer). Nach Wägung des Kölbchens wurde die Substanz in analogem Verfahren in ein beliebiges Gefäss übergeführt, das Wägekölbchen unter Vakuum abgesperrt und zurückgewogen. Die Differenz beider Wägungen ergab das Gewicht der Substanz.

Gase, die bei Raumtemperatur über 1 atm. Dampfdruck aufwiesen, wurden auf gleiche Weise in Wägegefässen gewogen, deren Volumen gross genug war, den Druck des Gases bei Raumtemperatur unterhalb von 1 atm. zu halten. Soweit es sich um Gase handelte, die auch mit flüssigem Stickstoff nicht ausfrierbar waren, wurden sie mittels einer Töplerpumpe quantitativ in ein Gefäss überführt, von dem ein Teil mittels Mikroschliffs und Schiff'schen Hahns absperrrbar und

^{†)} Stickstoff aus Stahlflaschen wurde durch erhitztes Cu (in feiner Verteilung) gereinigt und meist durch eine -180° -Falle geleitet.

abnehmbar war und von dem sämtliche Teilvolumina bekannt waren. Aus dem Gewicht des Gases im Wägeteil und dem Volumverhältnis zwischen Wägeteil und Gesamtvolumen liess sich das Gesamtgewicht unschwer berechnen. Durch ein angeschlossenes Manometer konnte ausserdem der Druck des Gases bei Raumtemperatur und somit Dichte und Molgewicht des im Wägeteil abgesperrten Gases ermittelt werden.

Substanzen, deren Dampfdruck bei Raumtemperatur zu gering war, um sie quantitativ überzukondensieren, mussten auf völlig andere Art abgefüllt und eingewogen werden. Die Substanz wurde, meist durch Hochvakuumdestillation bei erhöhter Temperatur, in ein Gefäss überführt, das mittels eines ca. 10 mm weiten Rohres und entsprechenden Schliffs an die Hochvakuumapparatur angeschlossen war. Alsdann füllten wir das Gefäss mit gereinigtem Stickstoff⁺⁾ , lösten die Schliffverbindung und warfen kleine Ampullen, die mit einer mehrere Zentimeter langen Kapillare versehen und sehr dünnwandig waren, derart in das Gefäss, dass die Kapillaren-Öffnungen unter die Oberfläche der Substanz reichten. Schnell wurde das Gefäss wieder an die Hochvakuumapparatur angeschlossen, die Substanz ausgefroren und der Stickstoff abgepumpt, wobei auch die Ampullen unter Vakuum gesetzt wurden. Schmelzen der Substanz und erneute Zuführung von gereinigtem Stickstoff drückte die Substanz zum allergrössten Teil in die Ampullen, die nach Angleichung an die Raumtemperatur dem Gefäss entnommen und sofort an ihren Kapillaren zugeschmolzen wurden. Aus der Gewichts-differenz zwischen leeren und äusserlich gesäuberten gefüllten Ampullen liess sich die abgefüllte Substanzmenge entnehmen. Die Ampullen liessen sich infolge ihrer Dünnwandigkeit in jedem Gefäss unschwer mechanisch zerstören, wodurch der Inhalt zur Reaktion gebracht werden konnte.

b. Hydrolyse

Die in Frage kommenden Verbindungen werden selbst von verdünnter Mineralsäure bzw. deren Gemisch mit Alkohol bei Raumtemperatur nur langsam und unvollständig hydrolysiert. Wir waren daher gezwungen, im Bombenrohr zu arbeiten und hierdurch bedingte bedeutende Zeitverluste in Kauf zu nehmen.

Eine abgewogene Menge der Substanz bzw. eine dünnwandige Ampulle (siehe oben) wurde in ein dickwandiges Bombenrohr mit Kreuzansatz gebracht, das mittels eines Normalschliffs mit der Hochvakuumapparatur verbunden werden konnte. Bei flüchtigen Substanzen war ein Teil des Kreuzansatzes zu einer dickwandigen Abschmelzkapillare ausgezogen, durch welche die Substanz ein-kondensiert wurde. Ampullen wurden dagegen direkt durch den Kreuzansatz ins Bombenrohr gebracht und dieser erst anschliessend zur Abschmelzkapillare ausgezogen. Das mittels flüssiger Luft gekühlte Bombenrohr wurde an die Apparatur

⁺⁾ Siehe Seite 65, Fussnote.

angeschlossen und unter Hochvakuum gesetzt. Das Anschlusstück der Apparatur trug ausserdem einen Tropftrichter, durch den alsdann langsam verdünnte Mineralsäure über die Kapillare ins gekühlte Bombenrohr floss. Hierbei entwickelte sich meist kein Wasserstoff; geringe Mengen wurden sofort abgetöplert und gemessen. Erst jetzt wurde die Kapillare unter Hochvakuum abgeschmolzen, das Bombenrohr mittels eines Warmluftgeräts aufgetaut und eventuell die Ampulle durch heftiges Schütteln des Bombenrohrs zerstört. Die erforderliche Hydrolysetemperatur wurde durch Überführung in einen regelbaren Trockenschrank eingestellt, in dem das Rohr 5 bis 15 Stunden lang verblieb.

c. Bestimmung der entstandenen Gase

Zur Öffnung des Bombenrohrs verwendeten wir einen grossen Schiff'schen Hahn, der einerseits einen Normalschliff trug, während das Rohrstück, welches direkt auf das Loch im Hahnkücken mündete, nur ca. 2 cm lang war. Der Kreuzansatz des abgekühlten Bombenrohrs, welcher an seinen Seitenansätzen ca. 2 cm lange Abbrechkapillaren trug, wurde nun derart mittels Picein in den Schiff'schen Hahn gekittet, dass die Kapillare ein wenig durch das Loch im Hahnkücken nach innen ragte. Um das Abbrechen der Kapillare zu erleichtern, wurde diese vorher etwas angeritzt und eine kleine Korkeinlage im Einkitt-Schenkel des Hahnes angebracht, an die sich die Kapillare anlehnte. Mittels seines Schliffes wurde der Hahn nach Hartwerden des Piceins mit der Hochvakuumapparatur verbunden, leergepumpt und die Verkittung mittels des Radiostaten auf Luftdichtigkeit geprüft.

Bombenrohr und eine vor die Quecksilberpumpe geschaltete Ausfrierfalle wurden mit flüssiger Luft gekühlt, eine zweite Ausfrierfalle, die mit Silikagel gefüllt war, ebenfalls auf -180^0 gebracht. Nach etwa 15 Minuten konnte nun durch vorsichtiges Drehen des Hahnkückens die Kapillare abgebrochen werden. Eventuell im Bombenrohr nicht ausgefrorene Kondensate blieben in der ersten Falle zurück, während die 2., mit Silikagel gefüllte Falle Methan, Sauerstoff und Stickstoff absorbierte. Der Wasserstoff wurde über die Quecksilber- und Töplerpumpe abgesaugt und in ein vorher evakuiertes Gefäss von bekanntem Volumen gedrückt. Ein angeschlossenes Manometer erlaubte eine genaue Bestimmung des Gasdrucks und somit die Ermittlung der molaren Gasmenge. Eventuell konnte das Molgewicht des Gases wie unter a beschrieben kontrolliert werden. Durch Entfernung des Kühlbades von der Silikagel-Falle konnten anschliessend Methan, Sauerstoff und Stickstoff auf die gleiche Art bestimmt werden.

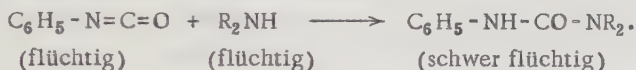
d. Bestimmung der entstandenen Amine und Hydroxylamine

Durch Auftauen des Bombenrohrs und Erwärmung der 1. Falle auf ca. -50° wurden alsdann leicht kondensierbare Substanzen abdestilliert und in einem anderen Teil der Hochvakuumapparatur bestimmt. Das Hydrolysat enthielt jetzt nur mehr Borsäure und Salze der Amine bzw. Hydroxylamine. Zur Bestimmung letzterer lösten wir die Verkittung, brachen ein Glasrohr des Kreuzansatzes vorsichtig ab und filtrierten den Inhalt des Bombenrohrs quantitativ in ein 100-ml-Schliffkölbchen. Die Lösung wurde alsdann soweit mit Lauge neutralisiert, dass nur mehr wenige Tropfen Säure gegen Methylorange im Überschuss waren. Jetzt schlossen wir das Kölbchen an eine Destillationsbrücke an, deren Vorstoss in eine abgemessene Menge $0.1\text{ n H}_2\text{SO}_4$ eintauchte, fügten konzentrierte Sodalösung zum Hydrolysat und destillierten das in Freiheit gesetzte Amin- bzw. Hydroxylamin-Derivat mit Wasserdampf in die vorgelegte Säure. Gegen Ende der Destillation unterbrachen wir diese, fügten noch etwa 3 ml 2 n NaOH zum Destillationskolben und trieben dessen Inhalt bis auf wenige ml völlig über. Das Destillat wurde mit 0.1 n NaOH gegen Methylorange zurücktitriert und so die Summe aller Amine und Hydroxylamine bestimmt. Leider war der Umschlag meist unscharf, so dass hierdurch kleine Fehler auftraten, die sich aber unterhalb 2% der Einwaage hielten (siehe hierzu auch Seite 16, Fussnote).

Die acidimetrisch austitrierte Lösung der Amine und Hydroxylamine wurde nun erneut schwach angesäuert. Zur Bestimmung des Gehalts an N,N-Diäthylhydroxylamin wurde sie eingeeengt, quantitativ in einen Messkolben überführt und auf 100 ml aufgefüllt. In einem Becherglas kühlten wir 75 ml einer gesättigten Lösung von NaHCO_3 auf etwa 10° , fügten Stärkeindikator zu und versetzten mit 5 ml Jod-Jodkalium-Lösung von bekanntem Gehalt. In diese Lösung liessen wir die NR_2OH -Lösung eintropfen und titrierten bis zur Entfärbung. Gegen Ende der Titration muss etwas langsamer titriert werden, doch ist der Endpunkt sehr scharf und eine schwache Gelbfärbung, herrührend vom Methylorange-Gehalt der NR_2OH -Lösung, stört nicht. Von dem verbrauchten Volumen NR_2OH -Lösung lässt sich auf den Gesamtgehalt der 100 ml schliessen. Ein Äquivalent Jod entspricht $0.5\text{ Mol NR}_2\text{OH}$. Amine werden bei der Titration nicht erfasst. Sie ergeben sich aus der Differenz zwischen acidimetrischer und jodometrischer Titration. (Die von uns verwendete Jod-Jodkaliumlösung war derart eingestellt, dass 5 ml etwa $0.3\text{ mmol NR}_2\text{OH}$ entsprachen. Wurden hierfür a ml NR_2OH -Lösung verbraucht, so errechnet sich das gesamte NR_2OH als: $(100/a) \cdot 0.3\text{ mmol.}$) (Versuch 9).

Zur qualitativen Identifizierung des vorliegenden Amins bzw. Hydroxylamins dampften wir die acidimetrisch austitrierte und wieder schwach angesäuerte Lösung bis fast zur Trockne ein, spülten mit möglichst wenig Wasser grösstenteils in eine kleine Schliff-Falle und versetzten mit viel überschüssiger

wasserfreier Pottasche, wobei die Falle mit flüssiger Luft gekühlt wurde. Unter Hochvakuum wurde dann aufgetaut und das freie Amin bzw. Hydroxylamin in einer Vorlage ausgefroren, erneut mit Pottasche (bei weniger empfindlichen Aminen mit Ätzkali) getrocknet und in den Stock-Teil der Apparatur überkondensiert. Dort wurden Dampfdruck-Kurve, Schmelzpunkt, Molgewicht (anhand der Dampfdichte) bestimmt. In manchen Fällen setzten wir das Amin anschliessend noch mit Phenylisocyanat um und ermittelten den Schmelzpunkt des entstandenen Derivats. Verbindungen, die wenigstens ein H-Atom am Stickstoff tragen, reagieren hierbei unter dem eigenen Dampfdruck bei Raumtemperatur quantitativ, während tertiäre Amine keinerlei Reaktion eingehen. Überschüssige Umsetzungspartner konnten bei Raumtemperatur im Hochvakuum abgepumpt werden, während das schwerflüchtige Derivat zurückblieb;



e. Bestimmung der entstandenen Borsäure

Das alkalische Hydrolysat, von dem alle flüchtigen Amine und Hydroxylamine abdestilliert worden waren, wurde nun quantitativ in einen Weithals-Erlenmeyerkolben überführt (Achtung auf bei der Destillation verspritzte Anteile!) und gegen Bromthymolblau genau neutralisiert (grünblauer Farbton!). Durch Zugabe von ca. 2 Spateln voll Mannit schlug die Farbe nach gelb um. Mit 0.1n NaOH wurde nun auf einen rein blauen Farbton titriert; 10 ml 0.1n NaOH entsprechen 1 mmol Borsäure. Die von der Kjeldahl-Destillation der Amine her vorhandenen Na-Salze stören die Bestimmung nicht. Allzugrosse Mengen wurden jedoch möglichst vermieden.

f. Prüfung und Kritik der Analysenergebnisse

Die Durchführung der Analysen beruhte auf der Annahme, dass bei der Hydrolyse jedes Hydrid-Wasserstoffatom als H_2 abgespalten wird, während B-N-Bindungen unter Entstehung von $\text{>BOH} + \text{HN<}$ bzw. B=N-Bindungen in Form von $\text{-B(OH)}_2 + \text{H}_2\text{N-}$ gelöst werden. B-O-N-Bindungen werden zu $\text{>BOH} + \text{HON<}$ gespalten. Letzten Endes enthält das Hydrolysat demnach alles Bor in Form von Borsäure, während für jede B-N-Bindung das entsprechende Amin, für jede B-O-N-Bindung das entsprechende Hydroxylamin auftritt ⁺⁾ .

⁺⁾ Eine eventuell vorliegende >B-NROH -Bindung würde bei der Hydrolyse Borsäure und N-Äthylhydroxylamin ($\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{HNR-OH}$) liefern. Letzteres ergäbe sowohl bei der acidimetrischen wie bei der jodometrischen Titration dieselben Ergebnisse wie N-Diäthylhydroxylamin NR_2OH und würde daher das Vorliegen letzterer Verbindung vortäuschen. Die Kontrolle der Analyse müsste jedoch dann grosse Differenzen zur Einwaage aufzeigen.

Z.B.:



Als einzige beobachtete Komplikation trat der Einfluss der Hydrolysetemperatur auf. Während diese einerseits ziemlich hoch gehalten werden musste, zersetzte sich die $\text{NR}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ -Lösung andererseits langsam bei 150° . Hierdurch ergaben sich zu geringe N-Werte bei der acidimetrischen Titration, vermutlich infolge Bildung nicht flüchtiger Amine, die bei der Borsäure verblieben und einen zu hohen Bor-Gehalt vortäuschten. Als geeignete Hydrolyse-Temperatur erwies sich in diesem Falle 120° . (Vergleiche Seite 16, Fussnote).

Eine Kontrolle der Analyse ermöglichte der Vergleich mit der Einwaage. Hierzu wurden alle ermittelten Bestandteile anhand ihrer theoretischen Molgewichte in die entsprechenden Gewichte umgerechnet (1 mmol B entspricht 10.82 mg; 1 mmol NR_2O - entspricht 88.1 mg, u.s.w.). Die Summe müsste auf diese Weise mit der Einwaage übereinstimmen, während eine eventuelle Differenz einen Analysenfehler darstellt. Bei sämtlichen, unter Berücksichtigung aller im Vorhergehenden beschriebener Gesichtspunkte durchgeführten Analysen bewegte sich dieser Fehler unterhalb 2% der Einwaage.

Teil B

Über Organoaluminiumhydride

I. Einführung und Aufgabenstellung

Seit E. WIBERG u. O. STECHER¹⁶⁾ erstmals Dimethylalan durch Einwirkung elektrischer Entladungen auf Gemische von Aluminiumtrimethyl und Wasserstoff erhielten ($\text{AlR}_3 + \text{H}_2 \longrightarrow \text{AlR}_2\text{H} + \text{RH}$), wurden verschiedene weitere Wege zur Darstellung der Verbindungsklasse der Organoaluminiumhydride beschritten.

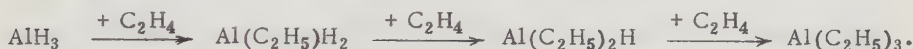
H. I. SCHLESINGER^{17,18)} sowie E. WIBERG u. H. NÖTH¹⁹⁾ setzten Alkylverbindungen der dritten Hauptgruppe mit Lithiumalanat um:



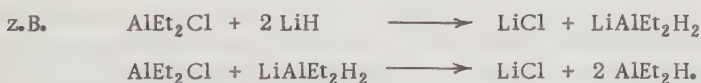
Diese Komproportionierungsreaktionen finden eine Parallele in der Darstellung von Phenylalanen nach E. WIBERG u. M. MARTIN¹³⁾:



K. ZIEGLER²⁰⁾ addierte Äthylen an Aluminiumwasserstoff bzw. dessen Komplexe und konnte hierbei alle Zwischenstufen folgender Reaktionskette fassen:



Derselbe Autor²¹⁾ setzte Alkylaluminiumhalogenide in Äther mit Alkalihydriden um:



In Petroläther konnte er am Beispiel des Diäthylaluminiumchlorids diese Reaktion ebenfalls verifizieren und das Reaktionsprodukt durch Destillation isolieren:



Besonders letztere Darstellungsweise gab den Anstoß, den Einfluss des Lösungsmittels auf diese Umsetzung im Rahmen umfassender Versuche zu ermitteln und weiterhin den graduellen Wandel der Versuchsergebnisse festzulegen, welchen verschiedenartige Liganden des Aluminiums hervorrufen. Als weiterer Weg, die hierbei zu erwartenden Verbindungen darzustellen, bot sich die Umsetzung von Lithiumphenyl mit Aluminiumwasserstoff. Besonderes Interesse beanspruchte ausserdem die Beantwortung der Frage, inwieweit Amin-Addukte von Aluminiumchloriden einer derartigen Hydrierung zugänglich sind, z.B. im Sinne folgender Gleichung:



II. Beschreibung der Ergebnisse

1. Organoaluminiumchloride

Im Hinblick auf die beabsichtigten Hydrierungen waren die entsprechenden Organoaluminiumchloride als Ausgangsmaterialien von Wichtigkeit. Während Diäthylaluminiumchlorid, Monoäthylaluminiumchlorid und Monophenylaluminiumchlorid bereits beschrieben sind, so dass im Rahmen dieser Arbeit nur einige ihrer Eigenschaften erstmals ermittelt wurden, gelang die Darstellung von Diäthylaluminiumchlorid sowie den Ätheraten der beiden Phenylaluminiumchloride auf den im folgenden beschriebenen Wegen.

a. Äthylaluminiumchloride

Während uns Diäthylaluminiumchlorid als technisches Produkt zur Verfügung stand, mussten wir Monoäthylaluminiumchlorid selbst darstellen. Im Sinne der Gleichung



setzten wir Aluminiumsesquichlorid mit Aluminiumchlorid um (Versuch 1), korrigierten die Zusammensetzung des Reaktionsprodukts mehrmals durch Zusatz des erforderlichen Ausgangsmaterials und isolierten schliesslich reines Aluminiumäthylchlorid durch Vakuumdestillation.

Beide Äthylaluminiumchloride stimmten in ihren qualitativen Eigenschaften mit den Literaturangaben²²⁾ überein. Die analytische Zusammensetzung des Monoäthylaluminiumchlorids entsprach der Formel, während Diäthylaluminiumchlorid geringe Mengen Monoäthylaluminiumchlorid enthielt.

b. Phenylaluminiumchloride

α. Monophenylaluminiumchlorid

aa) Darstellung: Nach A.V. GROSSE u. J.M. MAVITY¹¹⁾ erhält man Monophenylaluminiumchlorid durch Zusammenschmelzen von Aluminiumtriphenyl und Aluminiumchlorid im stöchiometrischen Verhältnis der Gleichung



bei ca. 200⁰ unter Stickstoff. Das Reaktionsprodukt lässt sich durch Vakuumdestillation bei 5 mm Hg und 170⁰ - 200⁰ C isolieren. Der Schmelzpunkt liegt bei 93⁰ - 95,5⁰.

Wie Versuch 2 zeigt, ist es günstig, von einem geringfügigen Überschuss an Aluminiumchlorid auszugehen und die Destillation im Hochvakuum auszuführen, wobei man äusserst vorsichtig mittels eines Ölbad erwärmt, um Überhitzung zu vermeiden. Nach einem sublimierenden Vorlauf geht ein Produkt über, das schnell erstarrt und bei 95° schmilzt.

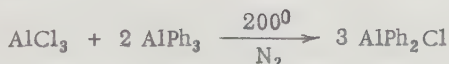
bb) Eigenschaften: Monophenylaluminiumchlorid stellt rein weisse Kristalle vom Schmelzpunkt 95° dar. Gegen Sauerstoff und Feuchtigkeit ist es extrem empfindlich und färbt sich an der Luft schon innerhalb weniger Sekunden oberflächlich rot (Versuch 2). Eine Aufbewahrung muss daher unter Stickstoff, am besten eingeschmolzen, erfolgen, wo es völlig stabil ist.

Bei der Vakuumdestillation erleidet Monophenylaluminiumchlorid in schwer kontrollierbarem Ausmass Disproportionierung (Versuch 3), die durch hohe Destillationstemperatur sowie örtliche Überhitzung gefördert wird.

Monophenylaluminiumchlorid ist sowohl in Äther, als in Benzol oder Petroläther (Versuche 23 und 26) gut löslich.

β. Diphenylaluminiumchlorid

aa) Darstellung: Die Darstellungsweise des Monophenylaluminiumchlorids liess sich auf das Diphenylaluminiumchlorid übertragen. Durch Zusammenschmelzen von Aluminiumtriphenyl und Aluminiumchlorid im stöchiometrischen Verhältnis der Gleichung



bei 200° unter Stickstoff entsteht Diphenylaluminiumchlorid. Die Isolierung des Reaktionsprodukts geschieht am besten durch vorsichtige Hochvakuumdestillation, wobei man unter Vermeidung örtlicher Überhitzung mittels eines Ölbad erwärmt. Nach einem Vorlauf geht bei ca. 200° bis 230° (Ölbadtemperatur 290°) Diphenylaluminiumchlorid über. Wie Versuch 4/bb zeigt, ist es günstig, von einem geringfügigen Überschuss an Aluminiumchlorid auszugehen. Das Rohprodukt kann durch Kristallisation aus Benzol gereinigt werden.

bb) Eigenschaften: Reines Diphenylaluminiumchlorid stellt farblose Kristalle dar, die bei 146° -147,5° schmelzen und im Hochvakuum bei 200° bis 230° destillieren. In Äther oder Benzol ist es gut löslich und kann in reinem Zustand aus letzterem umkristallisiert werden. Unreine benzolische Lösungen kristallisieren dagegen äusserst schwierig (Versuch 4/aa).

Gegen Sauerstoff und Feuchtigkeit ist Diphenylaluminiumchlorid genau so empfindlich wie Monophenylaluminiumchlorid.

Wie Versuch 5 zeigt, treten bei der Vakuumdestillation in geringem Umfang Disproportionierungserscheinungen auf, die durch örtliche Überhitzung gefördert werden. Obwohl diese Erscheinung gegenüber dem Monophenylaluminiumchlorid gemindert ist, kann durch mehrmalige Vakuumdestillation keine verbesserte Reinheit des Destillats erzielt werden.

γ. Aluminiumtriphenyl

Aluminiumtriphenyl wurde gemäss der Gleichung



hergestellt. Wie Versuch 6 beweist, kann es entgegen den bekannten Literaturangaben im Hochvakuum bei ca. 210° destilliert werden. Diese Isolierung stellt gleichzeitig das beste Reinigungsverfahren dar. Die farblosen Kristalle schmelzen bei 235° (226° - 238°)⁺⁾ . Gegen Sauerstoff und Feuchtigkeit ist Aluminiumtriphenyl zwar noch sehr empfindlich, doch erscheint diese Eigenschaft gegenüber den Phenylaluminiumchloriden gemindert.

δ. Ätherate

Wie schon ausgeführt, sollten die Phenylaluminiumchloride unter anderem in Äther hydriert werden. Eventuelle Reaktionen mit diesem Lösungsmittel erforderten daher besonderes Interesse.

Beide Phenylaluminiumchloride bilden definierte Ätherate:

aa) Darstellung: Setzt man die reinen Phenylaluminiumchloride bei Raumtemperatur mit überschüssigem Diäthyläther um und entfernt anschliessend alle flüchtigen Substanzen durch Abpumpen mittels der Ölpumpe und im Hochvakuum, so hinterbleiben Monoätherate, die keiner weiteren Reinigung bedürfen (Versuche 7 und 8).

bb) Eigenschaften:

$\text{AlPhCl}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ schmilzt bei ca. -71° bis -63° . Thermisch ist es weitgehend stabil. Erst ab ca. 80° wird der Zersetzungsdruck merklich und bei 195° tritt irreversible Zersetzung ein. Die Empfindlichkeit gegen Sauerstoff und Feuchtigkeit ist gering, doch tritt mit Wasser heftige Hydrolyse unter Zischen ein.

$\text{AlPh}_2\text{Cl} \cdot \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ schmilzt bei ca. 44° - 50° . Die Empfindlichkeit gegen Oxydation und Hydrolyse entspricht der des $\text{AlPhCl}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$.

⁺⁾ Erstes Sintern: 226° ; Verflüssigung: 235° ; völlig geschmolzen: 238° .

ε. Molgewichte

E. KRAUSE u. P. DITTMAR²³⁾ stellten beim Aluminium-tri-p-tolyl in stark verdünnten Lösungen nahezu monomeres Verhalten fest. Im Gegensatz hierzu konnten wir bei beiden Phenylaluminiumchloriden in Benzol bei 50° dimeres Verhalten im gesamten untersuchten Konzentrationsbereich von 0.045 Mol/Liter bis 0.18 Mol/Liter feststellen (Versuche 9 und 10).

Monophenylaluminiumchlorid-Ätherat liegt bei 50° in Benzol monomer vor (Versuch 11).

2. Umsetzung von Organoaluminiumchloriden mit Alkalihydriden in Äther

Seit 1947 ist durch H.I. SCHLESINGER der Ligandenaustausch Halogenid gegen Hydrid am Aluminium in ätherischer Lösung bekannt. Dieser erfolgt relativ glatt, jedoch gelingt es nicht, die Reaktion auf der Stufe des reinen Austausches



abzufangen. Vielmehr tritt stets Komplexbildung im Sinne der Gleichung



ein. Der Grund hierfür liegt in der Unmöglichkeit, bei ersterer Umsetzung mit stöchiometrischen Mengen auszukommen. Selbst bei den besten Varianten der Versuchsführung, dem Arbeiten mit Äther vermahlener Hydridsuspension oder der Katalyse mit $\text{HAlCl}_4 \cdot 2 \text{C}_4\text{H}_9\text{O}$ (E. WIBERG u. G.N. SCHRAUZER²⁴⁾) wird ein Überschuss von etwa 20 Mol-% an Lithiumhydrid gefordert. Im Falle des AlBr_3 ist zwar stöchiometrische Umsetzung möglich, doch bleibt das gebildete Lithiumbromid in Lösung, ohne allerdings einen Komplex LiAlH_3Br zu bilden, der nur in Tetrahydrofuran beobachtet werden konnte (E. WIBERG u. G.N. SCHRAUZER²⁵⁾).

K. ZIEGLER²¹⁾ übertrug die Umsetzung von AlCl_3 mit LiH auf die Alkylaluminiumchloride. Der unter Verwendung überschüssigen Lithiumhydrids im Sinne der Gleichung



entstehende Lithiumhydrid-Komplex kann in ätherischer Lösung mit der stöchiometrischen Menge Diäthylaluminiumchlorid umgesetzt werden:



Die Isolierung des gebildeten Diäthylalans erfolgte durch Hochvakuumdestillation.

Erwartungsgemäss liess sich diese Reaktionsweise glatt auf die Phenylaluminiumchloride übertragen und wir erhielten ätherische Lösungen der entsprechenden Lithiumhydrid-Komplexe. Die Ergebnisse dieser Versuche werden im folgenden mitgeteilt.

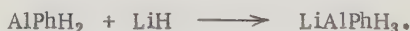
a. Die Verbindung LiAlPhH₃

Setzt man Monophenylaluminiumchlorid in Äther bei Raumtemperatur mit einem Überschuss Lithiumhydrid-Suspension um, so bildet sich der ätherlösliche Komplex LiAlPhH₃ im Sinne der Gleichung



Hierbei muss man in Analogie zum Aluminiumchlorid mit Reaktionsstauungen (Versuch 12) rechnen, so dass die Umsetzung stürmischen Verlauf nehmen kann.

Setzt man Kristalle von Monophenylalan, die durch Komproportionierung aus Aluminiumtriphenyl und Aluminiumwasserstoff entstanden sind¹⁴⁾, in Äther mit Lithiumhydridsuspension um, so gelangt man direkt zu Lösungen desselben Komplexes (Versuch 13):



b. Die Verbindung LiAlPh₂H₂

Diphenylaluminiumchlorid setzt sich bei Raumtemperatur mit überschüssiger Lithiumhydrid-Suspension im Sinne der Gleichung



zum ätherlöslichen Komplex LiAlPh₂H₂ um. Dieser bildet bei -40° ein Di- bis Tri-Ätherat. Bei 34° liegt er in Äther monomer gelöst vor (Versuche 14 und 15).

c. Die Verbindung LiAlPh₃H

Durch Umsetzung ätherischer Lösungen von Aluminiumtriphenyl mit überschüssiger Lithiumhydrid-Suspension erhält man erst nach vielstündiger Reaktionsdauer stark verdünnte Lösungen von Lithium-triphenyl-alanat:



(Versuch 16).

3. Umsetzung von Organoaluminiumchloriden mit Alkalihydriden in Benzol oder Petroläther

Dem mannigfach beschriebenen Ligandenaustausch Chlorid gegen Hydrid in Äther und Tetrahydrofuran stehen nur spärliche Veröffentlichungen über dieselben Umsetzungen in unpolaren Lösungsmitteln gegenüber.

E. WIBERG u. G.N. SCHRAUZER²⁴⁾ beobachteten zwischen Aluminiumchlorid und Lithiumhydrid in Benzol eine geringfügige Reaktion unter Bildung eines unlöslichen Produkts, das sie als LiAlCl_3H ansprachen.

K. ZIEGLER teilt 1954 die Umsetzung von Aluminiumdiäthylchlorid mit Lithiumhydrid oder Natriumhydrid in Hexan mit²¹⁾. Bei Reaktionstemperaturen zwischen 70° und über 100° bildete sich Diäthylalan im Sinne der Gleichung



das durch Hochvakuumdestillation bei 55° - 56° isoliert werden konnte. In Iso-pentan liegt es trimer vor, im Dampfzustand ist es dimer bis trimer.

Diese beiden Beobachtungen legten die Vermutung nahe, dass die analoge Reaktion auch bei anderen Organoaluminiumchloriden durchgeführt werden könne. Eingehendere Untersuchungen dieser Umsetzungen versprochen insbesondere wertvolle Anhaltspunkte für eine Erklärung des Mechanismus dieser Reaktionen. Evtl. sollte sich der Umweg über die Lithiumhydrid-Komplexe bei der Darstellung der Organoaluminiumhydride vermeiden lassen.

a. Umsetzung von Aluminiumtriphenyl mit Lithiumhydrid

Aluminiumtriphenyl setzt sich sowohl bei Raumtemperatur (Versuch 17) als auch bei 80° (Versuch 18) nur äusserst langsam mit Lithiumhydrid in Benzol um unter Bildung des unlöslichen Komplexes LiAlPh_3H . Die Reaktionsdauer ist vergleichbar mit der analogen Umsetzung in Äther. Die Beobachtung, dass bei 80° die Umsetzung etwa 5mal so schnell verläuft, steht im Einklang mit der Mitteilung von G. WITTIG²⁶⁾, der den Komplex bei 250° in glatter Reaktion durch Zusammenschmelzen der Komponenten erhielt.

b. Umsetzung von Aluminiumdiphenylchlorid mit Lithiumhydrid

α. Bei Raumtemperatur

aa) Unter Anwendung eines Überschusses an Lithiumhydrid gelangt man nach ca. 48 und mehr Stunden zu einer quantitativen Umsetzung zwischen AlPh_2Cl und LiH . Das primär gebildete Diphenylalan AlPh_2H konnte jedoch bei Versuch 19 nicht gefasst werden. Es zersetzte sich im Verlauf der Reaktion grösstenteils unter Disproportionierung und Addition von LiH in unlösliches $\text{LiH} \cdot \text{AlPh}_3 = \text{LiAlPh}_3\text{H}$, Aluminium und Wasserstoff, sowie etwas $\text{LiPh} \cdot \text{AlPh}_3 = \text{LiAlPh}_4$.

bb) Führt man die Umsetzung unter Anwendung annähernd stöchiometrischer Mengen ($\text{AlPh}_2\text{Cl} : \text{LiH} = 1 : 1$) dergestalt aus, dass man anfangs mit einem Unterschuss an Lithiumhydrid arbeitet und erst dann weiteres Lithiumhydrid

in kleinen Portionen zusetzt, wenn die Reaktion zum Stillstand gekommen ist, so erhält man günstigere Ergebnisse (Versuch 20). Es bildet sich ohne wesentliche Disproportionierung Diphenylalan. Allerdings gelang es auch bei dieser Versuchsführung nicht, stets reines AlPh_2H in benzolischer Lösung zu erhalten. Vielmehr bildete sich im Rahmen eines zweiten Ansatzes ein beträchtlicher Anteil von benzollöslichem $\text{LiAlPh}_2\text{H}_2$.

cc) Dampft man die benzolischen Lösungen im Vakuum ein, so erhält man im günstigsten Falle (Versuch 20/aa) die ziemlich reine Verbindung AlPh_2H . Sie stellt eine farblose kristalline Substanz vom Schmelzpunkt $80^0 - 82^0$ dar, die in Benzol, Toluol, Äther und Tetrahydrofuran gut löslich ist. Mit Trimethylamin bildet sie ein Addukt vom Schmelzpunkt $160^0 - 165^0$ (Versuch 51).

dd) Wie wir in einem qualitativen Versuch zeigen konnten, tritt bei der Umsetzung benzolischer Lösungen von $\text{LiAlPh}_2\text{H}_2$ und AlPh_2Cl nicht die erwartete Ausscheidung von LiCl auf (vgl. S. 75), sondern die Lösungen bleiben, zumindest einige Zeit, völlig klar.

β. Bei 80^0

Kocht man benzolische Lösungen von Aluminiumdiphenylchlorid mit überschüssigem Lithiumhydrid am Rückfluss, so erhält man schon nach einigen Stunden chloridfreie Lösungen. Es bildet sich primär lösliches Diphenylalan, das stets teilweise mit Lithiumhydrid zum ebenfalls löslichen Komplex $\text{LiAlPh}_2\text{H}_2$ zusammentritt. Ausserdem kann sich eine Disproportionierung und Zersetzung zu löslichem AlPh_3 und LiAlPh_3H , Aluminium und Wasserstoff vollziehen. Weiterhin bildet sich in geringem Umfang LiAlPh_4 , das nach einiger Zeit auskristallisiert (Versuch 21).

γ. Deutung

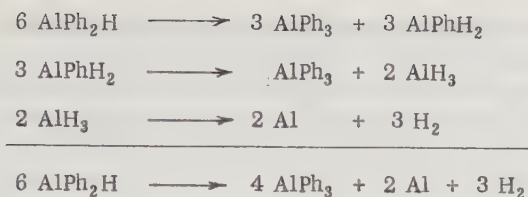
Dieses Erscheinungsbild der Reaktion zeigt, dass in Benzol zwar primär im Sinne der Gleichung



Diphenylalan gebildet wird, doch vollzieht sich meist gleichzeitig eine Sekundärreaktion unter Addition von Lithiumhydrid, die insbesondere bei 80^0 nicht ausgeschaltet werden kann:



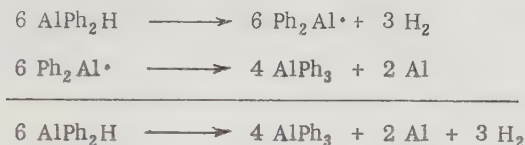
Sowohl bei 80^0 , als auch in gemindertem Masse bei Raumtemperatur läuft parallel eine Nebenreaktion in Form einer Disproportionierung des gebildeten Diphenylalans im Sinne von:



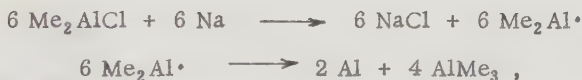
sowie:



Als andere Deutung des Reaktionsverlaufs wäre ein primärer Zerfall des Diphenylalans in Radikale zu diskutieren:



Dieses Reaktionsschema hat eine Parallele in der von E. WIBERG u. O. STECHER²⁷⁾ aufgefundenen Umsetzung von Dimethylaluminiumchlorid mit Natriummetall:



wobei eine intermediäre Bildung von $\text{Me}_2\text{Al}-\text{AlMe}_2$ wohl auszuschliessen ist.

Andererseits wurden bei den im folgenden mitgeteilten Untersuchungen bei analogen Disproportionierungen mehrfach AlH_3 bzw. LiAlH_4 nachgewiesen, die sich im Falle eines radikalischen Mechanismus nicht bilden würden. In unserem Falle ist daher das erste Reaktionsschema als das wahrscheinlichere anzusprechen.

Das Auftreten von LiAlPh_4 im Rahmen der Reaktion bei 80° verlangt jedoch noch weitere Disproportionierungen innerhalb der gebildeten Komplexe. Eine Ablösung von Phenylgruppen vom Aluminium durch Lithiumhydrid ist nämlich auszuschliessen, da eine bei folgender Reaktion zu erwartende Verbindung $\text{LiAlPh}_2\text{H}_2$ bei Versuch 17 und 18 nicht gefunden wurde:

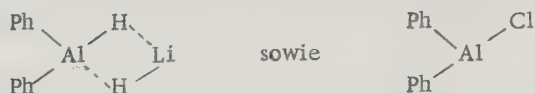


Somit ist eine Bildung von LiPh auszuschliessen und zur Erklärung des Auftretens von LiAlPh_4 kann lediglich die Disproportionierungsreaktion

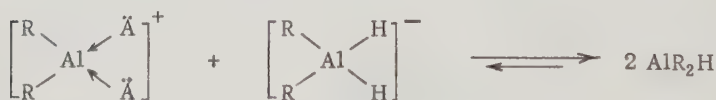
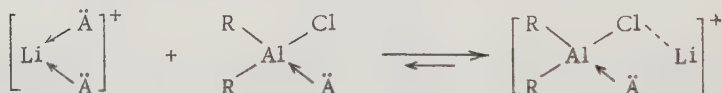


herangezogen werden.

Während, wie unter α/dd geschildert, benzolische Lösungen keinen Niederschlag ausscheiden, reagieren Ätherlösungen von $\text{LiAlPh}_2\text{H}_2$ und AlPh_2Cl sofort unter Bildung von Lithiumchlorid. Zur Erklärung dieser Befunde kann die Annahme dienen, dass in Benzol undissoziierte Komplexe und Verbindungen vorliegen:



In Äther dagegen liegen Gleichgewichte mit dissoziierten Formen vor, und die Umsetzung kann in Form einer Ionenreaktion folgendermassen stattfinden^{+) :}



(Siehe hierzu auch 4/c/ β).

⁺⁾ Der Äthergehalt ist im Rahmen der Gleichungen nur qualitativ zu verstehen.

c. Umsetzung von Aluminiumdiphenylchlorid mit Natriumhydrid

Im Gegensatz zu der von K. ZIEGLER²¹⁾ veröffentlichten Umsetzung von Aluminiumdiäthylchlorid mit Natriumhydrid in Hexan konnten wir zwischen Aluminiumdiphenylchlorid und Natriumhydrid-Suspension in Benzol weder bei Raumtemperatur, noch bei 80° eine Reaktion beobachten (Versuch 22).

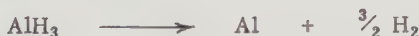
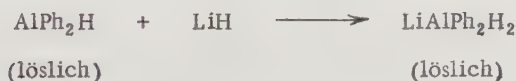
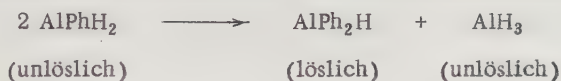
d. Die Umsetzung von Aluminiumphenyldichlorid mit Lithiumhydrid

α. Bei 70° und Raumtemperatur

Aluminiumphenyldichlorid setzt sich bei Raumtemperatur in Benzol nur langsam mit Lithiumhydrid um. Hierbei bildet sich (Versuch 24) vornehmlich unlösliches Phenylalan im Sinne der Gleichung



Die Umsetzung verläuft wahrscheinlich über die Stufe des benzollöslichen AlPhClH . Als Nebenreaktion tritt eine Disproportionierung des gebildeten Phenylalans in benzollösliches Diphenylalan, dessen Lithiumhydrid-Komplex, und unlöslichen Aluminiumwasserstoff auf. Letzterer erleidet teilweise Pyrolyse:



Führt man die Umsetzung bei 70° durch, so treten dieselben Reaktionsprodukte auf, die Reaktionsgeschwindigkeit ist jedoch noch geringer und es gelingt nicht, chloridfreie Benzollösungen zu erhalten (Versuch 23).

In beiden Fällen erhalten wir Benzollösungen, die gleichzeitig Lithium und Chlorid enthalten, ohne sofort Lithiumchlorid auszuscheiden. Dieses Verhalten steht in Parallele zu der unter 3/b/α/dd mitgeteilten Umsetzung benzolischer Lösungen von AlPh_2Cl und $\text{LiAlPh}_2\text{H}_2$ und kann daher analog gedeutet werden. Demnach ist das Vorliegen benzollöslicher Komplexe, die gleichzeitig Lithium und Chlor enthalten, auszuschliessen zugunsten einer Lösung von Aluminiumchloriden und $\text{LiAlPh}_2\text{H}_2$.

Die Primärreaktion der Bildung von Phenylalan verläuft wahrscheinlich in 2 Stufen, von denen die erste:



wesentlich schneller abläuft als die zweite:



Führt man dieselbe Umsetzung bei Raumtemperatur in Petroläther aus, so erhält man Resultate, die sich lediglich durch veränderte Löslichkeitsverhältnisse von den vorigen unterscheiden. Die ziemlich schnell ablaufende Primärreaktion

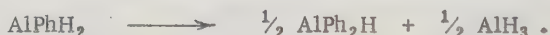


führt zur Ausfällung des gesamten Aluminiums aus der Lösung.

Die zweite Stufe



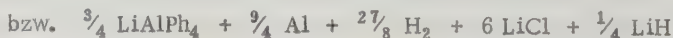
verläuft dagegen als Reaktion zwischen 2 festen Phasen nur äusserst langsam und vollzieht sich möglicherweise erst bei Zusatz von Benzol, in dem AlPhClH löslich ist. Ihr folgt als dritte Phase eine teilweise Disproportionierung:



(Versuch 26).

β. Unter Rückfluss

Die Umsetzung von Aluminiumphenyldichlorid mit Lithiumhydrid führt in Benzol (Versuch 25) oder Petroläther (Versuch 27) bei 80° bzw. 95° innerhalb weniger Stunden quantitativ zur Bildung unlöslicher Verbindungen. Im Hinblick auf die relativ hohe Umsetzungstemperatur und die Dunkelfärbung des Niederschlags kann es sich hierbei nur um weitgehende Disproportionierung des primär entstandenen Phenylalans in Aluminium, Wasserstoff und Aluminiumtriphenyl handeln. Da letzteres in Petroläther unlöslich ist, sollte in diesem Lösungsmittel die Reaktion auf dieser Stufe stehen bleiben, während in Benzol weitere Addition zu unlöslichem LiAlPh₃H, vielleicht auch Disproportionierung zu LiAlPh₄ (vergleiche hierzu 3/14/γ) stattfindet und die Umsetzung durch die Gleichungen



beschrieben werden kann.

e. Umsetzung von Aluminiumdiäthylchlorid mit Alkalihydriden

α. Bei 20⁰

Aluminiumdiäthylchlorid reagiert bei Raumtemperatur in Benzol (Versuch 28) oder Petroläther (Versuch 30) nur äusserst langsam mit Lithiumhydrid. Quantitative Umsetzung konnte selbst nach Wochen nicht erzielt werden. Soweit eine Reaktion eintritt, folgt sie, ohne Bildung löslicher und beständiger LiH-Komplexe (vergleiche Versuch 33), der Gleichung:



Eine Disproportionierung konnte nicht beobachtet werden. Mit Natriumhydrid (Versuch 29) tritt in Benzol keine Umsetzung ein.

β. Unter Rückfluss

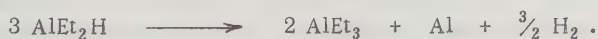
Führt man die Umsetzung unter Rückfluss bei 80⁰ in Benzol (Versuch 31) bzw. bei 90⁰ in Petroläther (Versuch 32) mit Lithiumhydrid aus, so verläuft die Reaktion zwar etwas schneller, doch gelingt es auch unter diesen Bedingungen nicht, eine quantitative Hydrierung zu erzielen. Eine Disproportionierung erfolgte trotz der relativ hohen Versuchstemperatur wiederum nicht. Auch werden keine LiH-Komplexe gebildet (Versuch 33).

γ. Bei 120⁰

Destilliert man von einem Reaktionsgemisch aus Aluminiumdiäthylchlorid und Lithiumhydrid-Suspension das Lösungsmittel ab und setzt die Umsetzung bei 120⁰ 2 Stunden fort, so tritt quantitativer Austausch von Chlorid gegen Hydrid ein:



Wie die Zusammensetzung des durch Hochvakuumdestillation isolierten Reaktionsprodukts (Versuche 31 und 32) zeigt, erfolgt unter diesen Reaktionsbedingungen jedoch gleichzeitig zu etwa 20% Disproportionierung:



f. Umsetzung von Aluminiumäthylchlorid mit Alkalihydriden

α. Bei 0°

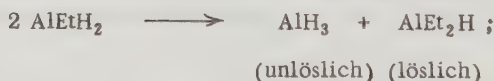
Aluminiumäthylchlorid reagiert bei 0° in Benzol (Versuche 34 und 35/bb) oder Petroläther (Versuch 37) anfangs rasch mit Lithiumhydrid, doch kommt die Umsetzung bald zum Stillstand. Bei längerer Reaktionsdauer erfolgt nur mehr geringfügige Umsetzung im Sinne der Gleichung



jedoch schon teilweise Disproportionierung in lösliches Diäthylalan und unlöslichen Aluminiumwasserstoff.

β. Bei 20°

Setzt man Aluminiumäthylchlorid bei 20° in Benzol oder Petroläther mit Lithiumhydrid um, so erfolgt eine spontane exotherme Reaktion unter Aufsieden des Lösungsmittels. Gebildetes unlösliches Äthylalan erleidet im Zuge der nahezu quantitativ verlaufenden Umsetzung teilweise Disproportionierung in lösliches Diäthylalan und unlöslichen Aluminiumwasserstoff, insbesondere in Benzol. Bremst man die heftige Reaktion durch anfängliche Kühlung (Versuch 35/bb), so erhält man dieselben Resultate. Die Disproportionierung tritt demnach schon bei Raumtemperatur auf:



Beständige LiH-Komplexe konnten in chloridfreien Lösungen nicht beobachtet werden (Versuche 35, 37 und 38).

Führt man dieselbe Umsetzung mit Natriumhydrid in Benzol aus (Versuch 36), so erfolgt ebenfalls eine spontane exotherme Reaktion unter Aufsieden des Lösungsmittels. Die Umsetzung verläuft jedoch nicht quantitativ. Es sind Anzeichen vorhanden, dass sich benzollösliche Komplexe von $\text{NaAlEtCl}_2\text{H}$ bilden, die zumindest einige Zeit beständig sind. Teilweise Disproportionierung führt unter quantitativer Pyrolyse des entstandenen Aluminiumwasserstoffs zu löslichem Diäthylalan, Aluminium und Wasserstoff.

Dieses Erscheinungsbild der Reaktion erklärt sich durch die Annahme, dass die Primärstufe der Umsetzung sowohl bei LiH als bei NaH eine reine Addition ist:



Dieser Komplex zerfällt im Rahmen einer Gleichgewichtsreaktion (siehe auch 4/c/ β):



Während nun im Falle des Lithiumhydrids die 2.Stufe



leicht abläuft, das AlEtClH also aus dem Gleichgewicht entfernt und das quantitative Ablaufen der Zersetzung des Additionskomplexes veranlasst, wird diese Sekundärstufe mit Natriumhydrid nur äusserst langsam verifiziert, und der Additionskomplex NaAlEtCl₂H findet sich in beträchtlicher Konzentration in der Lösung.

4. Zusammenfassung zu 1 - 3

a. Löslichkeitstabelle

Löslichkeit von	in Äther	Benzol	Petrol- äther
AlPh ₃	+	+	-
LiAlPh ₄	-	sehr gering	
LiAlPh ₃ H	+	sehr gering	
AlPh ₂ Cl	+	+	
AlPh ₂ H		+	
LiAlPh ₂ H ₂	+	+	+
AlPhCl ₂	+	+	+
LiAlPhCl ₂ H			
AlPhClH		+	-
AlPhH ₂	+	-	-
LiAlPhH ₃	+	-	-
AlEt ₃		+	
AlEt ₂ Cl		+	+
AlEt ₂ H		+	+
AlEtCl ₂		+	+
NaAlEtCl ₂ H		+	
AlEtClH		+	(+)
AlEtH ₂	+	-	-
AlH ₃ niedermolekular	+	-	-
hochmolekular	-	-	-
LiAlH ₄	+	-	-
Li ₂ AlPh ₂ H ₃ ⁺⁾	+		-

⁺⁾ Siehe 5/a/ β

b. Temperatur und Versuchsdauer, bei denen gerade noch quantitative Umsetzung mit Lithiumhydrid in Benzol erfolgt

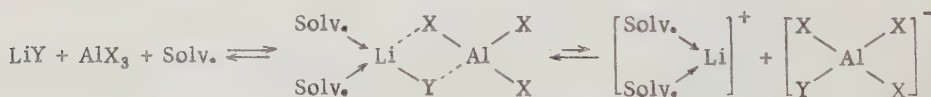
AlPhCl_2 :	Bei 20° innerhalb 34 bis 48 Stunden; Bei 80° unterhalb 3.5 Stunden;
AlEtCl_2 :	20° : ca. 2 Std. (spontane Erwärmung !);
AlPh_2Cl :	20° : ca. 48 Std.; 80° : ca. 3 Std.;
AlEt_2Cl :	20° , 80° : keine quantitat. Umsetzung; 120° : unterhalb 2 Std.
AlPh_3 :	20° : 18 bis 72 Std.; 80° : 15 bis 24 Stunden;
AlEt_3 :	20° , 80° , 120° : keine Umsetzung;
AlEt_2H :	20° , 80° , 120° : keine Umsetzung.

c. Theoretische Deutung der Hydrierungen

Die graduellen Unterschiede im Verlauf der Hydrierungen aller untersuchten Verbindungen machen es wünschenswert, Vorstellungen zu entwickeln, auf Grund derer alle Erscheinungen möglichst einheitlich beschrieben werden können. Der im folgenden mitgeteilte Versuch einer derartigen Deutung steht in weitgehendem Einklang mit den im Vorhergehenden erarbeiteten Versuchsergebnissen sowie den einschlägigen Literaturangaben.

α . Primärschritt jeder Hydrierung

Im wesentlichen verantwortlich für Gelingen und Geschwindigkeit einer Hydrierung ist der Primärschritt einer Addition der Alkaliverbindung durch die Aluminiumverbindung:

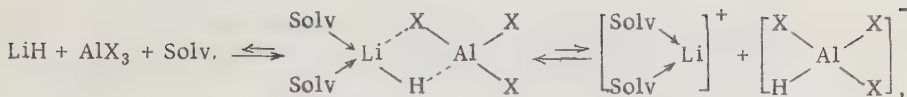


(X und Y stellen beliebige Verbindungspartner dar)

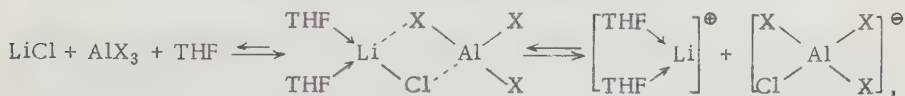
Treibende Kräfte für die nach rechts ablaufende Reaktion sind einmal die Lewis-säure-Eigenschaft der Aluminiumverbindung, insbesondere aber die Solvation des Lithiums. Hierzu muss die Bindungsenergie der LiY-Verbindung überwunden werden, die einen Ablauf der Reaktion nach links anstrebt.

β . Zerfall der Additionsverbindung

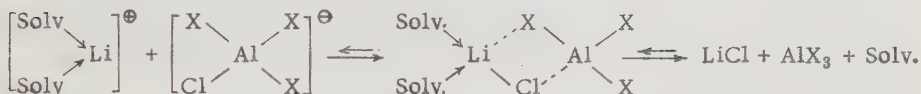
Während die Bindungsenergie von Lithiumhydrid in vielen Fällen schon von der Lewissäure allein, durch die Solvation mittels Äther aber stets überwunden wird:



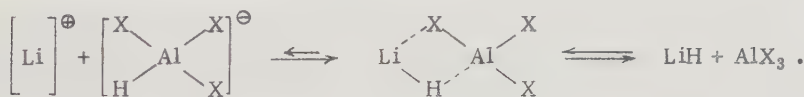
kann die Bindung Li-Cl nur unter Einwirkung des besonders polaren Agens Tetrahydrofuran in manchen Fällen gelöst werden:



während in allen anderen Fällen ein Komplex, der Lithium und Chlor enthält, unter Abscheidung von LiCl zerfallen muss:

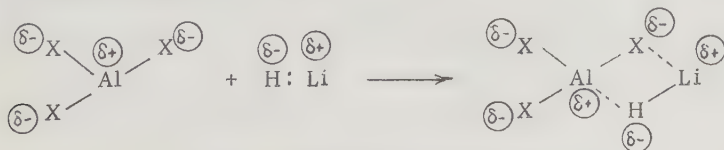


Komplexe, die Lithium und Hydrid enthalten, sind in Äther, wie dargelegt, stets beständig. In unpolaren Lösungsmitteln dagegen ist die Stärke der Lewisäure AlX_3 massgebend für die Beständigkeit des Komplexes, so dass dieser häufig unter Abscheidung von Lithiumhydrid zerfällt:



γ. Stärke der Lewisäuren AlX_3

Die Stärke der Lewisäure AlX_3 hängt ab von der Elektronegativität der Gruppen X. Stark elektronegative Verbindungspartner X rufen am zentralen Al-Atom eine Verarmung an Elektronen bzw. eine positive Ladung hervor und bedingen hierdurch die Tendenz, Gruppen mit freien Elektronenpaaren anzulagern, was einer Lewisäure entspricht:



Anhand der Elektronegativitäts-Skala

Cl | Ph H Et

ergibt sich somit eine Reihe abnehmender Stärke der Lewisäuren:

AlCl_3 , AlCl_2Ph , AlCl_2H , AlCl_2Et ; AlClPh_2 , AlClPhH ,
 AlClH_2 , AlClEtH , AlClEt_2 ;
 AlPh_3 , AlPh_2H , AlPhH_2 , AlH_3 , AlEtH_2 , AlEt_2H , AlEt_3 .

§. Erwartungen auf Grund dieser Anschauungen und Vergleich mit Versuchsergebnissen

In Benzol oder Petroläther haben wir demgemäss von allen stärkeren Lewis-säuren die Addition von LiH zu erwarten. Soweit die hierdurch gebildeten Komplexe Chlor enthalten, sollten sie unter Abscheidung von LiCl zerfallen, da keine ausreichende Solvation den LiCl -Komplex stabilisiert.

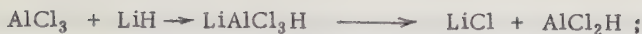
In Äther bewirkt die Elektronendonator-Wirkung der Lösungsmittel-Moleküle am Lithium einen zusätzlichen Energiegewinn, so dass sämtliche Lewissäuren der obigen Reihe zur Komplexbildung mit Lithiumhydrid befähigt sind. Ein Chlorgehalt des entstehenden Komplexes bedingt jedoch auch hier einen Zerfall unter Abscheidung von LiCl .

In Tetrahydrofuran endlich kann auf Grund der starken Solvation nicht nur jede Aluminiumverbindung Lithiumhydrid-Komplexe bilden, sondern es sind auch sämtliche Komplexe stabil, ohne unter Abscheidung von Lithiumchlorid zu zerfallen. Umgekehrt können in diesem Lösungsmittel von allen obigen Lewissäuren LiCl -Addukte gebildet werden.

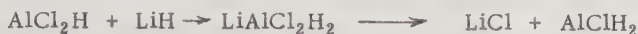
Als Nebenreaktionen kommen im Verlauf der Hydrierungen Disproportionierungen in Betracht. Stabilisierte Komplexe erleiden eine solche im allgemeinen nicht, jedoch treten sie insbesondere an Lewissäuren obiger Reihe in indifferenten Lösungsmitteln auf und zwar umso stärker, je mehr Hydrid das Molekül enthält. Erwärmung begünstigt ebenfalls die Disproportionierung.

Weiterhin beeinflussen Effekte der Löslichkeit sowie sterische Effekte den Verlauf der Hydrierung. Insbesondere vermögen natürlich unlösliche Verbindungen mit dem ebenfalls unlöslichen LiH nicht zu reagieren, so dass eine Komplexbildung und alle Folgeerscheinungen ausbleiben.

Im einzelnen erwarten wir von AlCl_3 in Äther und Tetrahydrofuran besonders gute Komplexbildung mit LiH . Gebildetes LiAlCl_3H ist in Tetrahydrofuran beständig, zerfällt jedoch in Äther:



Dichloralalan AlCl_2H reagiert völlig analog:



und Monochloralalan AlClH_2 liefert schliesslich Aluminiumwasserstoff:

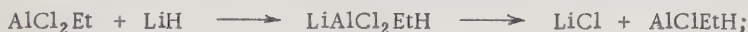


der mit Lithiumhydrid zum Komplex zusammentritt



In Benzol geht die Komplexbildung gemäss der geringen Löslichkeit von AlCl_3 nur langsam vonstatten. LiAlCl_3H bzw. seine Zerfallsprodukte LiCl und AlCl_2H sind jedoch beide unlöslich, so dass die Hydrierung auf dieser Stufe stehen bleibt (E. WIBERG u. G.N. SCHRAUZER²⁴⁾).

Sämtliche Aluminiumchloride (AlCl_2Ph , AlCl_2Et , AlClPh_2 , AlClPhH , AlClEtH , AlClEt_2) gehen in Äther völlig analoge Hydrierungen ein: z.B.:



In Benzol oder Petroläther machen sich dagegen Unterschiede bemerkbar:

AlCl_2Ph sollte in rascher Reaktion die Primärstufe verifizieren:

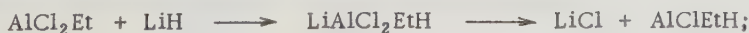


Während letztere Verbindung in Petroläther unlöslich ist und die Hydrierung daher auf dieser Stufe stehen bleiben sollte, kann sie in Benzol fortgesetzt werden:



Infolge der Unlöslichkeit von Phenylalan bleibt die Reaktion in Benzol auf dieser Stufe stehen. Lediglich Disproportionierungen bringen weitere Reaktionsmöglichkeiten in leicht ersichtlicher Weise mit sich.

AlCl_2Et sollte mit etwas geminderter Geschwindigkeit, jedoch immer noch leicht die Primärreaktion eingehen und gemäss den positiven Löslichkeitsverhältnissen mit geminderter Geschwindigkeit weiterreagieren:



Infolge der Unlöslichkeit des Äthylalans bleibt die Umsetzung, abgesehen von Disproportionierungen, auf dieser Stufe stehen.

AlClPh₂ sollte schon ziemlich langsam mit LiH reagieren, während das gebildete Diphenylalan noch zur Komplexbildung mit LiH befähigt sein sollte:



AlClEt₂ lässt von allen Aluminiumchloriden die geringste Geschwindigkeit der Umsetzung mit LiH erwarten, doch sollte die Primärstufe noch verifiziert werden:



Diäthylalan dürfte jedoch trotz seiner Löslichkeit als besonders schwache Lewis-säure nicht mehr zur Bildung von LiH-Komplexen befähigt sein, so dass die Umsetzung auf dieser Stufe stehen bleibt, abgesehen von Disproportionierungen.

Aluminiumtriphenyl und Diphenylalan sollten in Äther schnell, in Benzol äusserst langsam mit LiH zum Komplex zusammentreten



während Phenylalan, das in Benzol unlöslich ist, nur in Äther die analoge Reaktion eingehen sollte:



In Äther sollten AlEtH₂, AlEt₂H und AlEt₃ leicht mit LiH reagieren, während in indifferenten Lösungsmitteln bei diesen schwächsten Lewissäuren keine Komplexbildung mehr zu erwarten ist.

Vergleichen wir diese Erwartungen mit den im Vorhergehenden mitgeteilten Versuchsergebnissen sowie den einschlägigen Literaturangaben, so finden wir in fast jeder Hinsicht beste Übereinstimmung. Lediglich die Reaktionsgeschwindigkeit von AlPh₃ in Äther, sowie von AlPhCl₂ in Benzol bleibt hinter den Erwartungen zurück. Während im ersteren Falle zusätzlich die etwas geringe Löslichkeit des AlPh₃ von Einfluss sein dürfte, sind in beiden Fällen hauptsächlich sterische Hinderungen als Begründung anzuführen. Als Beweis hierfür kann die grosse Stabilität des durch Zusammenschmelzen aus den Komponenten hergestellten Komplexes LiAlPh₃H angeführt werden, der aus Äther umkristallisiert werden kann (G. WITTIG²⁶⁾).

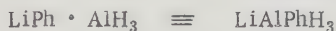
5. Umsetzung von Lithiumphenyl mit Aluminiumhydrid und Lithiumalanat in Äther

Im Verlauf der Umsetzung von Phenylaluminiumchloriden mit Lithiumhydrid konnte in Äther die Bildung der Komplexe LiAlPhH_3 , $\text{LiAlPh}_2\text{H}_2$ und LiAlPh_3H nachgewiesen werden. Um diese Ergebnisse zu bestätigen, führten wir Versuche durch, die diese Verbindungen auf anderem Wege zugänglich machen sollten. Die Umsetzung von Lithiumphenyl mit Aluminiumwasserstoff oder mit Lithiumalanat erschien hierzu besonders aussichtsreich. Die Systeme Lithiumphenyl-Aluminiumwasserstoff und Lithiumphenyl-Lithiumalanat wurden daher näher untersucht.

a. Das System Lithiumphenyl/Aluminiumwasserstoff

α. Konduktometrische Titration

Titriert man konduktometrisch eine vorgelegte 0.5molare Lithiumphenyllösung mit einer frisch bereiteten ätherischen 0.5molaren Aluminiumwasserstofflösung, so erhält man die in Versuch 39 geschilderte Kurve. Der Titrationsverlauf zeigt die Existenz von 3 Verbindungen innerhalb des betrachteten Systems:



Zur Lösung der Aufgabe, diese Verbindungen auch präparativ zu isolieren, sollten Umsetzungen ätherischer Lösungen im stöchiometrischen Verhältnis herangezogen werden.

β. Die Verbindung $\text{Li}_2\text{AlPh}_2\text{H}_3$

Setzt man ätherische Lösungen der Komponenten im stöchiometrischen Verhältnis der Gleichung



um, so bildet sich in exothermer Reaktion eine klare Lösung, aus der durch überschüssigen Petroläther der Komplex in Form eines gelben Öls ausgeschieden werden kann. Wie die ermittelte Zusammensetzung (Versuch 40) zeigt, kann $\text{Li}_2\text{AlPh}_2\text{H}_3$ noch weiteres LiH addieren, das vermutlich aus der Nebenreaktion



(unlöslich)

(löslich)

(Die Löslichkeit bezieht sich auf Petroläther)

stammt. Sowohl der Komplex $\text{Li}_2\text{AlPh}_2\text{H}_3$ als das Addukt $\text{Li}_2\text{AlPh}_2\text{H}_3 \cdot x \text{LiH}$ zersetzen sich langsam nach obiger Gleichung unter Ausscheidung von Lithiumhydrid.

γ. Die Verbindung LiAlPhH_3

Im Leitfähigkeitsdiagramm zeichnet sich der Komplex LiAlPhH_3 durch ein besonders ausgeprägtes Minimum aus. Demgemäss bildet er sich in exothermer Reaktion durch Umsetzung ätherischer Lösungen der Komponenten im stöchiometrischen Verhältnis der Gleichung

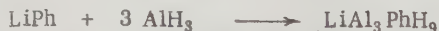


Der stabile, leicht ätherlösliche Komplex kann bei -80° nicht aus der Lösung ausgefroren werden. Bei -30° bildet er ein instabiles Diätherat, bei $+50^\circ$ kann der Äther völlig entfernt werden. Der ätherfreie Komplex löst sich nur schlecht wieder in Äther und ist unlöslich in Benzol oder Cyclohexan, dagegen exotherm löslich in Tetrahydrofuran.

Auf Grund ebullioskopischer Messungen (Versuch 41) liegt LiAlPhH_3 in Äther dimer vor, ohne im untersuchten Konzentrationsbereich (0.05-0.21 Mol Al pro Liter) einen Gang des Molekulargewichts zu zeigen. Dieses Ergebnis bestätigt gleichzeitig die Komplexbildung, da eine stöchiometrische Mischung $(\text{LiPh})_2 + 2 \text{AlH}_3$ ein Molgewicht von ca. 76 (gef. 229) aufweisen müsste (LiPh ist nach G. WITTIG³¹⁾ in Äther dimer).

δ. Umsetzung von Lithiumphenyl mit überschüssigem Aluminiumwasserstoff

Setzt man ätherische Lösungen von Lithiumphenyl und Aluminiumwasserstoff im Molverhältnis der Gleichung



um, so gelingt es nicht, mit den üblichen Mitteln den erwarteten Komplex zu fassen. Auch Umsetzungen mit grösserem Überschuss an AlH_3 hatten keinen Erfolg.

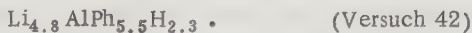
Da dieser Komplex im Rahmen der vorliegenden Arbeit von geringem Interesse ist, unternahmen wir keine weiteren Versuche zu seiner Isolierung. Vermutlich ist der Aluminiumwasserstoff nur sehr locker an LiAlPhH_3 gebunden.

ε. Umsetzung von überschüssigem Lithiumphenyl mit Aluminiumwasserstoff

Setzt man bei Raumtemperatur ätherische Lösungen von Lithiumphenyl und Aluminiumwasserstoff im Verhältnis der Gleichung



um, so werden spontan Niederschläge ausgeschieden. Diese stellen jedoch nicht etwa Lithiumhydrid dar, sondern zeigen die durchschnittliche analytische Zusammensetzung



Nehmen wir an, dass es sich hierbei um Gemenge von LiH mit dem (nach G. WITTIG²⁶⁾) ja ebenfalls unlöslichen LiAlPh₄ handelt, so würde dies etwa einer Zusammensetzung



entsprechen. Schliessen wir ein Gleichgewicht bei obiger Gleichung aus, da LiH keine Al-gebundenen Phenylgruppen abzulösen vermag (siehe Seite 79 oben), so bleibt zur Erklärung des unvollständigen Verlaufs obiger Reaktion nur eine sterische oder kinetische Behinderung des Ligandenaustausches Wasserstoff gegen Phenyl am Aluminium. Diese Deutung steht im Einklang mit den schon erwähnten Behinderungen im Verlauf der Reaktionen zwischen AlPh₃ und LiH bzw. AlPhCl₂ und LiH (siehe Seite 90).

Weitere Versuche, den Mechanismus der vorliegenden Umsetzung aufzuklären, wurden nicht unternommen.

b. Das System Lithiumphenyl/Lithiumalanat

α. Konduktometrische Titration

Der Verlauf der konduktometrischen Titration einer vorgelegten 0.5molaren ätherischen Lithiumphenyl-Lösung mit einer 0.5molaren Lösung von Lithiumalanat in Äther (Versuch 43) zeigt ausgeprägt die Existenz der Verbindung



Ausserdem scheint noch ein wenig beständiger Komplex LiPh · (3 LiAlH₄) vorzuliegen.

Die präparative Darstellung beider Komplexe misslang jedoch, wahrscheinlich auf Grund von Sekundärreaktionen.

β. Umsetzung von Lithiumphenyl mit Lithiumalanat

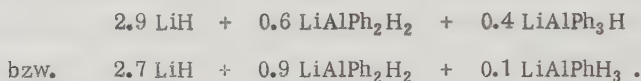
aa) Setzt man ätherische Lösungen im stöchiometrischen Verhältnis der Gleichung



um, so tritt eine heftige Reaktion ein und es werden weisse Niederschläge von schlecht reproduzierbarer Zusammensetzung (Versuch 44)



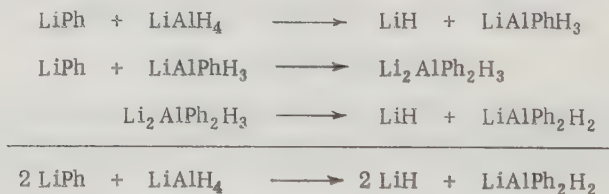
ausgeschieden, bei denen es sich wohl um Gemenge von LiH, LiAlPh₂H₂ und LiAlPh₃H handeln dürfte:



bb) Deutung: Die Formel Li₂AlPhH₄ lässt schon vermuten, dass dieses wenig stabil ist, und etwa im Sinne von



zerfallen müsste. Die analytische Zusammensetzung des Niederschlags entspricht jedoch keineswegs einem Lithiumhydrid, sondern wir finden ausserdem noch Aluminium und Phenylgruppen im Verhältnis Al : Ph = 1 : 2 - 3. Nehmen wir zur Erklärung dieser Tatsache die Komplexe LiAlPh₂H₂ und LiAlPh₃H an, so geraten wir in Widerspruch zur Löslichkeit dieser Verbindungen in Äther. Dasselbe ist mit einem Komplex Li₂AlPh₂H₃ (siehe 5/a/β) der Fall. Auch können etwa die Gleichungen



nicht das quantitative Verhältnis LiH : LiAlPh₂H₂ = 3 : 1 erklären.

Da sich auch bei dieser Umsetzung keine isolierbaren Komplexe bildeten, die wir bei der Umsetzung von Aluminiumchloriden mit Alkalihydriden kennen-geleht haben, unternahmen wir keine weiteren Versuche zur Aufklärung der vorliegenden Reaktion. Vielleicht könnte ein Überschuss an LiAlH₄ definiertere Reaktionsprodukte liefern, indem die LiPh-Moleküle schneller nach der Primärstufe obiger Gleichungen abgefangen würden.

Die hier vorliegenden Ergebnisse stehen im wesentlichen in Einklang mit den vom Arbeitskreis um H.L. SCHLESINGER^{1 7)} durchgeführten Umsetzungen von Lithiummethyl mit Lithiumalanat in Äther. Hierbei fiel ebenfalls nur 88proz. Lithiumhydrid an, während das Verhältnis $\text{Li} : \text{H} = 1 : 1$ war. Ein näherer Vergleich ist jedoch leider nicht möglich, da in der zitierten Arbeit keine Angaben über das Molverhältnis der eingesetzten Stoffe gemacht werden.

6. Amin-Addukte von Organoaluminium-Verbindungen

Im Verlauf der Umsetzungen zwischen Organoaluminiumchloriden und Lithiumhydrid zeigte sich namentlich in indifferenten Lösungsmitteln eine störende Disproportionierung der primären Reaktionsprodukte. Wir versuchten daher eine solche durch Stabilisierung der Verbindungen auszuschalten, indem wir die Amin-Addukte der Organoaluminiumchloride mit Lithiumhydrid umsetzten, ein Reaktionstyp, der, soweit bekannt, bisher nicht untersucht wurde.

a. Organoaluminiumchlorid-Aminate

α . Die Verbindung $\text{AlEtCl}_2 \cdot \text{NEt}_3$

Aluminiumäthylchlorid addiert bei Raumtemperatur in exothermer Reaktion Triäthylamin glatt unter Bildung der Verbindung $\text{AlEtCl}_2 \cdot \text{NEt}_3$, die durch Hochvakuumdestillation isoliert werden kann.

Der Schmelzpunkt liegt bei 32^0 - 35^0 . Im Hochvakuum geht sie bei etwa 100^0 über (Versuch 45).

β . Die Verbindung $\text{AlEt}_2\text{Cl} \cdot \text{NMe}_3$

Aluminiumdiäthylchlorid addiert bei Raumtemperatur in exothermer Reaktion glatt Trimethylamin unter Bildung der Verbindung $\text{AlEt}_2\text{Cl} \cdot \text{NMe}_3$, die durch Hochvakuumdestillation isoliert werden kann.

Der Schmelzpunkt liegt bei -26.5^0 . Im Hochvakuum geht sie bei ca. 120^0 Badtemperatur über (Versuch 46).

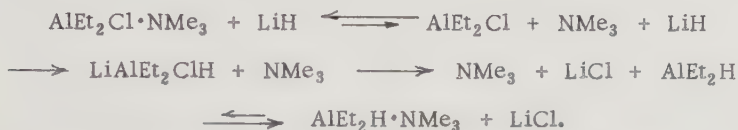
γ . Die Verbindung $\text{AlPh}_2\text{Cl} \cdot \text{NMe}_3$

Setzt man eine benzolische Lösung von Diphenylaluminiumchlorid mit überschüssigem Trimethylamin bei Raumtemperatur um, so bildet sich glatt $\text{AlPh}_2\text{Cl} \cdot \text{NMe}_3$. Die Verbindung kann im Hochvakuum unzersetzt destilliert werden und geht bei ca. 130^0 über. Der Schmelzpunkt liegt bei 41^0 (Versuch 47).

Grössere Verluste an Trimethylamin waren nicht zu beobachten.

γ. Deutung

Wie die besprochenen Umsetzungen zeigen, gelingt es, die Aminate der Äthylaluminiumchloride in Benzol mit LiH zu hydrieren. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist hierbei weniger durch die Komplexbildungstendenz des AlEt_2Cl_2 bzw. des AlEt_2Cl bestimmt, als in erster Linie von der Dissoziationskonstante des Aminats:



In den Äthylalan-Aminaten ist das Amin offenbar nur mehr schwach gebunden, doch reicht die Stabilisierung aus, eine Disproportionierung im Vergleich mit den Äthylalanen zurückzudrängen, namentlich im Falle des Triäthylamins. Falls letzterer Unterschied nicht auf individuellen Versuchsbedingungen beruht, liesse er sich dadurch erklären, dass im Zuge einer Disproportionierung ja mindestens 2 Moleküle erforderlich sind, deren Zusammenstoss durch den sperrigen Komplexbildner NEt_3 in weit stärkerem Masse gehindert wird, als durch NMe_3 . Demgegenüber tritt die etwas stärkere Basizität des NMe_3 in den Hintergrund und äussert sich nur in der geminderten Dissoziation der Komplexe.

c. Umsetzung von Organoaluminiumhydriden mit Aminen

Die Verbindung $\text{AlPh}_2\text{H} \cdot \text{NMe}_3$

Diphenylalan addiert bei -20° direkt Trimethylamin unter Bildung der Verbindung $\text{AlPh}_2\text{H} \cdot \text{NMe}_3$. Diese spaltet bei Temperaturen über 100° teilweise Trimethylamin ab. Im Hochvakuum ist sie nicht flüchtig und somit auch nicht in $\text{AlH}_3 \cdot \text{NMe}_3$ bzw. $\text{AlH}_3 \cdot 2 \text{NMe}_3$, sowie $\text{AlPh}_3 \cdot \text{NMe}_3$ gespalten. Unter dem eigenen Zersetzungsdruck schmilzt sie bei 160° - 165° unter teilweiser Zersetzung in Aluminium und Wasserstoff (Versuch 51).

III. Beschreibung der Versuche

1. Organoaluminiumchloride

a. Äthylaluminiumchloride

Versuch 1: Darstellung des verwendeten Äthylaluminiumchlorids.

Eine Petrolätherlösung von Äthylaluminiumsesquichlorid wurde mit Aluminiumchlorid im Verhältnis der Gleichung



umgesetzt. Nach Abdestillieren des Petroläthers erwärmten wir das Gemisch einige Zeit unter Stickstoff auf ca. 200° und destillierten anschliessend im Vakuum. Solange das Destillat noch nicht die genaue erforderliche Zusammensetzung aufwies, setzten wir den jeweils erforderlichen Bestandteil erneut in geringer Menge zu und wiederholten obige Prozedur. Das im Vakuum übergehende Destillat wurde analysiert. 1 ml davon lieferte bei der Hydrolyse mit verd. H₂SO₄ bei Raumtemperatur:

C₂H₆ : 474 mm Hg = p; t = 20° ; v = 360 ml;

entsprechend 9.32 mmol,

Cl' : (200/20) · 18.3 ml 0.1n AgNO₃,

entsprechend 18.3 mmol,

Al : (200/10) · 210.8 mg Al-Oxinat,

entsprechend 9.18 mmol.

Molverhältnis: Al : C₂H₆ : Cl' = 1 : 1.015 : 1.994.

Die Substanz erstarrte bei Raumtemperatur nach einiger Zeit zu grossen klaren Kristallen (Literaturschmelzpunkt: 32°) und wurde unter Stickstoff aufbewahrt. Zur Entnahme wurde sie jeweils geschmolzen und pipettiert.

b. Phenylaluminiumchloride

α. Monophenylaluminiumchlorid

Versuch 2: Darstellung von Monophenylaluminiumchlorid.

A.V. GROSSE u. J.M. MAVITY¹¹⁾ beschreiben 1940 die Darstellung von Monophenylaluminiumchlorid durch Zusammenschmelzen von Aluminiumchlorid und Aluminiumtriphenyl im Sinne der Gleichung



Die Isolierung erfolgte durch Destillation an der Ölpumpe bei 170°-200°.

Die Nachprüfung dieser Angaben hatte stets Produkte zur Folge, deren Chlorgehalt zu tief oder zu hoch war. Wir sammelten daher diese aus mehreren

Versuchen stammenden Substanzen und schmolzen sie bei 200⁰ unter Stickstoff erneut zusammen. Eine Probe der Schmelze wurde analysiert und hatte die Zusammensetzung: $\text{Al} : \text{Cl} = 1 : 2.16$. Die Destillation wurde diesmal im Hochvakuum vorgenommen und vorsichtig mittels eines Ölbad erwärmt. Nach einem sublimierenden Vorlauf destillierte ein Produkt vom Schmelzpunkt 95⁰ (Literatur: 93⁰-95,5⁰).

Analyse:

Einwaage: 447.5 mg;

Cl: 2·25.0 ml 0.1n AgNO_3 ,

entsprechend 5.00 mmol,

Al: $(200/24.6) \cdot 141.0$ mg Al-Oxinat,

entsprechend 2.494 mmol,

C_6H_5 : aus der Valenzdifferenz berechnet;

2.482 mmol.

Differenz zur Einwaage: 11.7 mg bzw. 2.6%.

Molverhältnis: $\text{Al} : \text{Cl} : \text{C}_6\text{H}_5 = 1 : 2.005 : 0.995$.

Die rein weisse Substanz bildete schöne Kristalle. Gegen Sauerstoff und Feuchtigkeit war sie extrem empfindlich und färbte sich an der Luft innerhalb weniger Sekunden oberflächlich rot. Sie wurde daher unter Stickstoff aufbewahrt.

Versuch 3: Disproportionierung von Monophenylaluminiumchlorid bei der Vakuumdestillation.

Wie schon in Versuch 2 erwähnt, erhielten wir bei der Darstellung von Monophenylaluminiumchlorid ursprünglich Substanzen, deren Zusammensetzung nicht mit der Formel übereinstimmte. Wir versuchten daher, diese durch erneute Destillation an der Ölpumpe zu reinigen, trennten jedesmal einen Vorlauf ab und analysierten die Hauptfraktion. Da die Destillationstemperatur ziemlich hoch bei ca. 200⁰ lag, erwärmten wir vorsichtig mit fächelnder Flamme.

Die Resultate waren jedoch im einzelnen sehr uneinheitlich. Eine Probe der Zusammensetzung



lieferte bei der erneuten Destillation eine Substanz der Zusammensetzung



Erneute Destillation unter denselben Bedingungen hatte ein Produkt der Zusammensetzung



zur Folge.

Ergebnis: Bei der Vakuumdestillation von Monophenylaluminiumchlorid bzw. seinen Gemischen mit Diphenylaluminiumchlorid tritt leicht in unkontrollierbarem Umfang Disproportionierung ein. Es ist daher nötig, zur Reindarstellung von Monophenylaluminiumchlorid (siehe Versuch 2) von einem Rohprodukt auszugehen, das noch etwas Aluminiumchlorid enthält, und unter Vermeidung örtlicher Überhitzung bei möglichst niedriger Temperatur im Hochvakuum zu destillieren.

β. Diphenylaluminiumchlorid

Im Gegensatz zu den bisher erwähnten Verbindungen wurde Diphenylaluminiumchlorid bisher nicht beschrieben. Zur Darstellung wählten wir dasselbe Verfahren, welches zur Gewinnung von Monophenylaluminiumchlorid geführt hatte.

Versuch 4: Darstellung von Diphenylaluminiumchlorid.

aa. Kristallisation aus Benzol:

48 g Aluminiumtriphenyl wurden mit 12.5 g Aluminiumchlorid bei 200° eine halbe Stunde lang unter Stickstoff zusammengeschmolzen und die erstarrte Schmelze in möglichst wenig Benzol unter Rückfluss gelöst. Bei 10° schied die dunkle Lösung nach längerer Zeit Kristalle aus, die unter Stickstoff abfiltriert wurden. Es handelte sich um unreines Aluminium-diphenyl-chlorid:

Analyse:

Cl: 5·2.66 ml 0.1n AgNO ₃ ,	entsprechend 1.33 mmol,
Al: 2.5·227.5 mg Al-Oxinat,	entsprechend 1.237 mmol.

Molverhältnis: Al : Cl : C₆H₅ = 1 : 1.075 : 1.925 .

Durch nochmaliges Umkristallisieren einer Probe aus Benzol erhielten wir Kristalle, die bei 146°-147.5° schmolzen und ziemlich reines Diphenylaluminiumchlorid darstellten:

Analyse: Einwaage: 476.5 mg;

Cl: 5·4.28 ml 0.1n AgNO ₃ ,	entsprechend 2.14 mmol,
Al: (250/39.6)·161.2 mg Al-Oxinat,	entsprechend 2.215 mmol,
C ₆ H ₅ : Aus der Valenzdifferenz berechnet:	4.51 mmol
Differenz zur Einwaage: 6.3 mg bzw. 1%.	

Molverhältnis: Al : Cl : C₆H₅ = 1 : 0.965 : 2.035.

	% Al	% Cl	% C ₆ H ₅
Substanz	12.5	16.0	72.9
AlPh ₂ Cl	12.4	16.4	71.2

bb. Isolierung mittels Vakuumdestillation:

Analog dem vorigen Ansatz wurde ein weiterer Darstellungsversuch unternommen. Trotz vorsichtiger Arbeitsweise gelang es jedoch diesmal nicht, aus der tiefdunklen Lösung einen kristallisierenden Anteil zu isolieren. Daher sammelten wir die gesamten Bestände erneut und schmolzen sie bei 200⁰ unter Stickstoff nochmals zusammen. Die Schmelze zeigte eine Zusammensetzung:

Al : Cl = 1 : 1,10.

Sie wurde nun der Hochvakuumdestillation unterzogen. Nach einem Vorlauf ging bei 200⁰-230⁰ (Ölbadtemperatur 290⁰) ein Destillat über, das einen Schmelzpunkt von 125⁰-145⁰ aufwies. Eine kleine, gegen Mitte der Destillation isolierte Probe schmolz bei 146⁰. Sie wurde analysiert:

Analyse: Einwaage: 597.6 mg;

Cl: 2.5·11.71 ml 0.1n AgNO₃,

entsprechend 2.93 mmol
bzw. 104 mg;

Al: 5·255.2 mg Al-Oxinat,

entsprechend 75 mg, bzw.
2.778 mmol;

C₆H₅: aus der Valenzdifferenz berechnet:

5.40 mmol,

bzw. 415.5 mg;

Differenz zur Einwaage: 2.1 mg bzw. 0.35%.

Molverhältnis: Al : Cl : C₆H₅ = 1 : 1.05 : 1.95.

	% Al	% Cl	% C ₆ H ₅
Substanz	12.6	17.4	69.6
AlClPh ₂	12.4	16.4	71.2.

Ergebnis: Bei 200⁰ reagieren Aluminiumtriphenyl und Aluminiumchlorid im Molverhältnis der Gleichung



Die Isolierung des anfallenden Aluminium-diphenyl-chlorids geschieht am besten durch vorsichtige Destillation im Hochvakuum, weitere Reinigung durch Kristallisation aus Benzol. Die farblose Substanz schmilzt bei 146⁰-147.5⁰.

Versuch 5: Disproportionierung von Diphenylaluminiumchlorid bei der Vakuumdestillation.

Versuche, durch mehrmaliges Destillieren zu besonders reinen Proben zu gelangen, scheiterten. Wie im Falle des Monophenylaluminiumchlorids zeigten sich Disproportionierungserscheinungen, so dass die Zusammensetzung des Destillats oft schlechter war, als die des Ausgangsprodukts. Der Umfang der Disproportionierungsreaktionen war jedoch geringer als im Falle des Monophenylaluminiumchlorids.

Eine Probe der Zusammensetzung

$$\text{Al} : \text{Cl} : \text{C}_6\text{H}_5 = 1 : 0.965 : 2.035$$

wurde einer Hochvakuumdestillation unterzogen. Das Destillat schmolz bei $142^0 - 143^0$.

Analyse: Einwaage: 153.8 mg;

Cl: (200/75) · 2.86 ml 0.1n AgNO_3 , entsprechend 0.762 mmol
bzw. 27.0 mg;

Al: (200/75) · 120.55 mg Al-Oxinat, entsprechend 0.700 mmol
bzw. 18.9 mg;

C_6H_5 : Aus der Valenzdifferenz berechnet: 1.338 mmol
bzw. 103 mg.

Differenz zur Einwaage: 4.9 mg bzw. 3%.

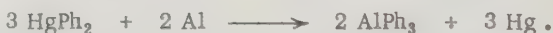
Molverhältnis: $\text{Al} : \text{Cl} : \text{C}_6\text{H}_5 = 1 : 1.09 : 1.91$.

Ergebnis: Bei der Vakuumdestillation von Diphenylaluminiumchlorid treten in geringem Umfang Disproportionierungserscheinungen auf, so dass eine weitere Reinigung auf diesem Wege nicht durchgeführt werden kann.

7. Aluminiumtriphenyl

Versuch 6: Darstellung und Reinigung von Aluminiumtriphenyl.

Zur Darstellung von Aluminiumtriphenyl wählten wir das Verfahren gemäss der Gleichung^{1 2)}



Die Versuchsführung wurde gemäss E. WIBERG u. M. MARTIN^{1 3)} vorgenommen.

Zur Reinigung des Aluminiumtriphenyls versuchten wir eine Hochvakuumdestillation durchzuführen, was im Gegensatz zu den bisherigen Literaturangaben steht. Bei 10^{-5} cm Hg und einer Badtemperatur von ca. 300^0 gelang es nach einem Vorlauf (120^0) ein bei 210^0 übergehendes Destillat zu erhalten, das in einer Ampulle abgeschmolzen und analysiert wurde. Der Schmelzpunkt der fast farblosen Substanz lag bei 235^0 ($226^0 - 238^0$).

Analyse: Einwaage: 946.5 mg;

H_2 : 2 mm Hg = p; t = 20^0 ; v = 264 ml; entsprechend 0.029 mmol;
Al: (200/25) · 210.3 mg Al-Oxinat, entsprechend 3.662 mmol
bzw. 98.8 mg;

C_6H_5 : aus der Valenzdifferenz berechnet: $3 \cdot 3.662 =$ 10.986 mmol
bzw. 847.0 mg.

Aus dem Hydrolysat konnte Benzol isoliert werden:

Fp: 4.5^0 ; Kp_{77.5}: 20.5^0 ; Ausbeute 768 mg;

(Literaturwerte für C_6H_6 : Fp = 5.4^0 ; Kp_{77.5} = 21.3^0);

Differenz zur Einwaage: 0.7 mg bzw. 0.07%.

Molverhältnis: Al : C_6H_5 = 1 : 3

	% Al	% C_6H_5
Substanz	10.45	89.55
AlPh ₃	10.45	89.55

Ergebnis: Gemäss den genannten Autoren dargestelltes rohes Aluminiumtri-phenyl kann durch Destillation im Hochvakuum gereinigt werden. Eine Probe zeigte den Schmelzpunkt 235^0 .

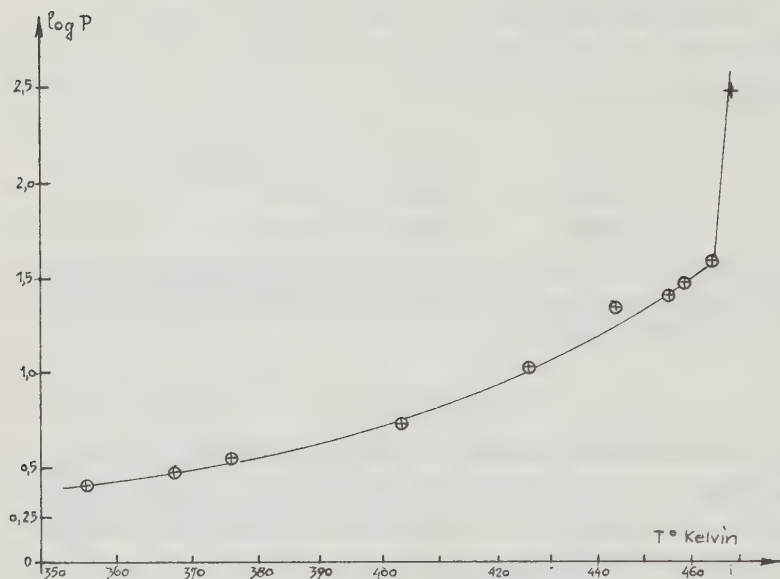
§. Ätherate

Versuch 7: Darstellung von Monophenylaluminiumchlorid-Ätherat.

aa) Monophenylaluminiumchlorid der Zusammensetzung $AlCl_{2.005}Ph_{0.995}$ reagierte mit überschüssigem Diäthyläther unter Zischen. Nach dem Abziehen des Äthers im Hochvakuum bei Raumtemperatur hinterblieb eine farblose Flüssigkeit von ziemlicher Viskosität. Bei schneller Abkühlung erstarrte sie glasig und zeigte im Stock'schen Apparat einen Schmelzpunkt von -71^0 bis -63^0 . Der Dampfdruck stieg bis 190^0 kontinuierlich an. Bei 195^0 zeigte sich starke Zersetzung unter Dunkelfärbung des Rückstands. Die Zersetzung konnte durch Abkühlung auf 150^0 nicht zum Stillstand gebracht werden. (Zur Dampfdruckmessung wurde die Substanz in einer Falle an die Hochvakuumapparatur angeschlossen, erwärmt und an einem Manometer der eingestellte Druck abgelesen. Es handelt sich demnach nicht um Dampfdrucke, sondern um Zersetzungsdrucke.)

Zersetzungsdrucke:

Grad Celsius:	83^0	95^0	103^0	130^0	153^0	170^0
mm Hg	2.5	3.0	3.5	5.5	10.5	22
Grad Celsius	181^0	184^0	190^0	195^0		
mm Hg	25	29	38	300		



Analyse: Einwaage: 1069.9 mg;

Cl: 10.8.75 ml 0.1n AgNO₃,

entsprechend 310 mg bzw.
8.75 mmol,

Al: 4.493.7 mg Al-Oxinat,

entsprechend 116 mg bzw.
4.30 mmol,

C₆H₅: aus der Valenzdifferenz berechnet: 319.96 mg;

4.15 mmol,

(C₂H₅)₂O: aus der Differenz zur Einwaage berechnet:

324.0 mg bzw.
4.38 mmol.

Molverhältnis: Al : Cl : C₆H₅ : (C₂H₅)₂O = 1 : 2.035 : 0.965 : 1.015

Das Ätherat zeigte sich weit weniger sauerstoffempfindlich als das Phenylaluminiumchlorid selbst. Mit Wasser erfolgte jedoch heftige Hydrolyse unter Zischen.

bb) Eine zweite Probe AlCl₂Ph wurde genau eingewogen, Äther aufkondensiert und der Überschuss 15 Minuten lang bei Raumtemperatur im Hochvakuum wieder abgezogen. Die anschließende Analyse ergab folgende Resultate:

Analyse: Einwaage AlPhCl₂: 399.4 mg;

Ausbeute Ätherat: 557.8 mg;

$(C_2H_5)_2O$: $557.8 - 399.4 = 158.4$ mg, entsprechend 2.14 mmol,
 Cl : $(100/49.2) \cdot 21.2$ ml 0.1n $AgNO_3$, entsprechend 153 mg; 4.31 mmol,
 Al : $(100/24.6) \cdot 241.3$ mg Al -Oxinat, entsprechend 2.13 mmol
 bzw. 57.6 mg;
 C_6H_5 : aus der Valenzdifferenz berechnet: 2.08 mmol
 bzw. 160 mg;

Differenz zur Einwaage: 29 mg bzw. 5%.

Molverhältnis: $Al : Cl : C_6H_5 : (C_2H_5)_2O = 1 : 2.02 : 0.98 : 1.005$.

	% Al	% Cl	% C_6H_5	% C_4H_10O
Substanz	10.3	27.4	28.7	28.4
$AlPhCl_2 \cdot C_4H_10O$	10.8	28.5	30.9	29.7

Ergebnis: Monophenylaluminiumchlorid addiert Äther unter Bildung eines Monoätherats. Dieses stellt eine bis 190° stabile Flüssigkeit dar, die sich bei 195° irreversibel zersetzt. Die Empfindlichkeit gegen Sauerstoff ist gering, mit Wasser erfolgt jedoch heftige Hydrolyse.

Versuch 8: Darstellung von Diphenylaluminiumchlorid-Ätherat.

Diphenylaluminiumchlorid der Zusammensetzung $AlCl_{1.05}Ph_{1.95}$ wurde genau eingewogen, Äther aufkondensiert und der Überschuss im Hochvakuum bei Raumtemperatur 10 Minuten lang wieder abgezogen. Der Rückstand stellte eine kristalline Substanz vom Schmelzpunkt 44° - 50° dar, die gegen Sauerstoff wenig empfindlich war. Mit Wasser erfolgte heftige Hydrolyse unter Zischen.

Analyse: Einwaage: 300.4 mg Aluminiumdiphenylchlorid.

Auswaage: 393.4 mg Ätherat.

$(C_2H_5)_2O$: 93.0 mg; entsprechend 1.25 mmol,
 Al : $(200/39.6) \cdot 32.8$ ml 0.1n $KBrO_3$, entsprechend 1.38 mmol,
 Cl : anhand der Zusammensetzung des Ausgangsmaterials
 $Al : Cl = 1 : 1.05$ berechnet: 51.4 mg bzw. 1.45 mmol,
 C_6H_5 : aus der Valenzdifferenz berechnet: 2.69 mmol,
 bzw. 207.4 mg.

Differenz zur Einwaage: 4.4 mg bzw. 1.5%.

Molverhältnis: $Al : Cl : C_6H_5 : (C_2H_5)_2O = 1 : 1.05 : 1.95 : 0.91$.

<u>Zusammensetzung</u> :	% Al	% Cl	% C_6H_5	% C_4H_10O
Substanz:	9.5	13.0	52.8	23.7
$AlClPh_2 \cdot C_4H_10O$:	9.3	12.2	53.0	25.5

Ergebnis: Diphenylaluminiumchlorid addiert Äther unter Bildung eines Mono-ätherats. Dieses schmilzt bei $44^0 - 50^0$, ist gegen Sauerstoff geringfügig, gegen Hydrolyse dagegen stark empfindlich.

ε. Molgewichte

Versuch 9: Molgewicht von Monophenylaluminiumchlorid in Benzol.

Monophenylaluminiumchlorid der Zusammensetzung $\text{AlCl}_2 \cdot 0.005 \text{Ph}_{0.995}$ wurde möglichst schnell eingewogen und der kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmung in Benzol unterworfen:

Nr. der Bestimmung (n)	Einwaage	relativer Fp. (T_n)	($T_n - T_{n-1}$)	Molgewicht	Konzentration (Mol/l)
0	22 g Benzol	2.150 ⁰ 2.154 ⁰	2.152 ⁰		
1	210.6 mg	2.278 ⁰	0.126 ⁰	388	0.048
0'	22 g Benzol	2.1345 ⁰			
1'	197.4 mg	2.239 ⁰	0.1045 ⁰	438	0.045
2'	408.8 mg	2.377 ⁰	0.138 ⁰	355.5	0.093
3'	780.0 mg	2.600 ⁰	0.223 ⁰	386.3	0.178

Molgewicht: Substanz: $\overline{MG} = 392$;
 $(\text{AlCl}_2\text{Ph})_2$: $MG = 350$.

Bei diesen Versuchen machten wir die Beobachtung, dass die erste geringe Einwaage (in obiger Tabelle nicht berücksichtigt) stets Ergebnisse zeitigte, die völlig aus dem Rahmen fielen und viel zu hohen Molekulargewichten entsprachen. Diese Erscheinung dürfte wohl auf geringfügige Hydrolyse durch Feuchtigkeitsspuren im Benzol zurückzuführen sein.

Ergebnis: Im Rahmen der Versuchsgenauigkeit entspricht das Molgewicht dimeren Molekülen, so dass die Formel des Monophenylaluminiumchlorids lauten muss: $(\text{AlCl}_2\text{Ph})_2$.

Versuch 10: Molgewicht von Diphenylaluminiumchlorid in Benzol.

Diphenylaluminiumchlorid der Zusammensetzung $\text{AlCl}_{1.05}\text{Ph}_{1.95}$ wurde der kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmung in Benzol unterworfen. 2 unter Stickstoff durchgeführte Messreihen hatten folgendes Ergebnis:

Nr. der Bestimmung (n)	Einwaage	relativer Fp. (T_n)	$(T_n - T_{n-1})$	Molgewicht	Konzentration (Mol/l)
0	22 g Benzol	2.182 ⁰ 2.187 ⁰ 2.191 ⁰ 2.187 ⁰	2.187 ⁰		
1	140.7 mg	2.220 ⁰ 2.227 ⁰ 2.231 ⁰ 2.230 ⁰	2.230 ⁰	0.043 ⁰	760 0.026
2	147.7 mg	2.295 ⁰ 2.306 ⁰ 2.305 ⁰	2.305 ⁰	0.075 ⁰	457 0.0534
3	138.0 mg	2.367 ⁰ 2.371 ⁰ 2.372 ⁰	2.372 ⁰	0.067 ⁰	478 0.079
4	184.2 mg	2.439 ⁰ 2.440 ⁰ 2.440 ⁰ 2.441 ⁰	2.440 ⁰	0.068 ⁰	629 0.113
0'	22 g Benzol	2.160 ⁰ 2.168 ⁰ 2.163 ⁰ 2.163 ⁰	2.163 ⁰		
1'	363.0 mg	2.360 ⁰ 2.361 ⁰	2.361 ⁰	0.198 ⁰	425 0.0673
2'	215.1 mg	2.491 ⁰ 2.493 ⁰	2.493 ⁰	0.132 ⁰	378 0.107
3'	113.8 mg	2.553 ⁰	2.553 ⁰	0.060 ⁰	440 0.128

Obgleich die Messwerte ziemlich stark streuen, berechtigt ein Vergleich mit dem Formelgewicht von AlClPh_2 (216.6) zur Aussage, dass dimere Moleküle (Formelgewicht 433.2) vorliegen. Die Streuung ist vermutlich auf die grosse Empfindlichkeit des Diphenylaluminiumchlorids gegen Sauerstoff und Feuchtigkeit zurückzuführen.

Ergebnis: Diphenylaluminiumchlorid liegt in Benzol bei $+5^\circ$ dimer vor.

Versuch 11: Molgewicht von Monophenylaluminiumchlorid-Ätherat.

Monophenylaluminiumchlorid-Ätherat der Zusammensetzung $\text{AlCl}_{2.03}\text{Ph}_{0.97} \cdot 1.01 \text{ C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ wurde in 25 ml Benzol gelöst und kryoskopisch das Molekulargewicht bestimmt. Durch Zugabe weiterer 25 ml des gleichen Benzols wurde auch der Wert für die halbe Konzentration ermittelt:

Nr. der Bestimmung (n)	Einwaage	relativer Fp. (T_n)	$(T_n - T_0)^0$	Molgewicht	Konzentration (Mol/l)
0	22 g	2.148 ⁰			
	Benzol	2.152 ⁰	2.153 ⁰		
		2.153 ⁰			
1	557.8 mg	2.615 ⁰			
		2.619 ⁰	2.620 ⁰	277	0.0795
		2.620 ⁰	0.467 ⁰		
2	weitere	2.389 ⁰			
	22 g	2.400 ⁰	2.392 ⁰	271	0.0397
	Benzol	2.388 ⁰	0.239 ⁰		

Formelgewicht für $\text{AlCl}_2\text{Ph} \cdot \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$: 249.1 .

Ergebnis: Im Rahmen der Versuchsgenauigkeit liegt Monophenylaluminiumchlorid-Ätherat bei $+5^\circ$ in Benzol monomer vor.

2. Umsetzung von Organoaluminiumchloriden mit Lithiumhydrid in Äther

a. Die Verbindung LiAlPh_3

Versuch 12: Umsetzung von Monophenylaluminiumchlorid mit Lithiumhydrid in Äther.

Eine stark gekühlte Lösung von Monophenylaluminiumchlorid in Äther wurde mit der etwa stöchiometrischen Menge einer ätherischen Lithiumhydrid-Suspension im Sinne der Gleichung



versetzt. Die mittels eines Magnetrührers unter Stickstoff ständig durchmischte Suspension reagierte beim Auftauen auf Raumtemperatur plötzlich heftig. Nach einigen Stunden weiterer Durchmischung wurde zentrifugiert und die klare Lösung untersucht.

Analyse:

1) H_2 : $p = 210 \text{ mm Hg}$; $t = 24.5^0$; $v = 270 \text{ ml}$;

entsprechend 3.05 mmol,

Al: $5 \cdot 27.5 \text{ ml } 0.1\text{n KBrO}_3$,

entsprechend 1.145 mmol,

Molverhältnis: $\text{Al} : \text{H} = 1 : 2.66$.

2) H_2 : $p = 158.5 \text{ mm Hg}$; $t = 24.5^0$; $v = 268 \text{ ml}$;

entsprechend 2.29 mmol.

Li: $7.81 \text{ ml } 0.1\text{n H}_2\text{SO}_4$,

entsprechend 0.781 mmol.

Molverhältnis: $\text{Li} : \text{H} = 1 : 2.93$.

Molverhältnis: $\text{Li} : \text{Al} : \text{H} = 1 : 1.10 : 2.93$.

Ergebnis: Durch Umsetzung von Monophenylaluminiumchlorid mit Lithiumhydrid in Äther bei Raumtemperatur bildet sich der ätherlösliche Komplex LiAlPhH_3 . Bei Raumtemperatur kann die Umsetzung stürmischen Verlauf nehmen.

Versuch 13: Umsetzung von Monophenylalan mit Lithiumhydrid in Äther.

Kristalle von Monophenylalan¹⁴⁾ der Zusammensetzung $\text{AlPh}_{1.04}\text{H}_{1.96}$ wurden in Äther mit einem Überschuss Lithiumhydrid-Suspension versetzt und 12 Stunden lang unter Stickstoff bei Raumtemperatur gerührt. Nach mehrtägigem Absitzen untersuchten wir die klare Lösung:

Analyse:

H_2 : $p = 188.5 \text{ mm Hg}$; $t = 20.7^0$; $v = 258 \text{ ml}$;

entsprechend 2.65 mmol,

Al: mit 0.01n Komplexon titriert:

0.883 mmol,

Li: $8.36 \text{ ml } 0.1\text{n H}_2\text{SO}_4$,

entsprechend 0.836 mmol.

Molverhältnis: $\text{Li} : \text{Al} : \text{H} = 0.95 : 1 : 3.00$.

Ergebnis: Monophenylalan addiert Lithiumhydrid in Äther zu dem löslichen Addukt LiAlPhH_3 .

b. Die Verbindung $\text{LiAlPh}_2\text{H}_2$

Versuch 14: Umsetzung von Diphenylaluminiumchlorid mit Lithiumhydrid in Äther.

Etwa 16 mmol Diphenylaluminiumchlorid wurden mit ca. 50 mmol Lithiumhydrid-Suspension in Äther versetzt und 20 Stunden lang bei Raumtemperatur unter Stickstoff gerührt. Die klare Ätherlösung war alsdann völlig chloridfrei und wurde analysiert:

Analyse:

Einwaage: 2 ml Lösung wurden bei -40° 30 Minuten lang von Äther im Hochvakuum befreit: 190.4 mg Rückstand.

H_2 : $p = 80 \text{ mm Hg}$; $t = 19.5^\circ$; $v = 254 \text{ ml}$;

entsprechend 1.11 mmol;

Al: $(250/150) \cdot 36.48 \text{ ml } 0.1 \text{ n KBrO}_3$,

entsprechend 0.5066 mmol

bzw. 13.66 mg;

Li: 6.05 ml 0.1 n H_2SO_4 , entsprechend 4.2 mg bzw.

0.605 mmol;

C_6H_5 : aus der Valenzdifferenz berechnet:

1.016 mmol

bzw. 78.3 mg;

$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$: als Differenz zur Einwaage: 92.9 mg bzw.

1.25 mmol.

Molverhältnis: $\text{Li} : \text{Al} : \text{C}_6\text{H}_5 : \text{H} : \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O} = 1.19 : 1 : 2.19 : 2.00 : 2.47$.

Ergebnis: Diphenylaluminiumchlorid reagiert bei Raumtemperatur mit Lithiumhydrid in Äther unter Bildung des ätherlöslichen Addukts $\text{LiAlPh}_2\text{H}_2$. Dieses kann bei -40° im Hochvakuum nicht völlig von Äther befreit werden, sondern bindet ca. 2 bis 3 Mol Äther.

Versuch 15: Molgewicht der Verbindung $\text{LiAlPh}_2\text{H}_2$ in Äther.

Die klare Ätherlösung aus Versuch 14 von der Konzentration 0.253 mmol Al pro ml wurde in kleinen Portionen zu einem Ebullioskop pipettiert und so das Molekulargewicht ermittelt.

Nr. der Bestimmung (n)	a	g	relativer Kp. (T_n^0)	$(T_1 - T_n)^0$ ΔT_n	c	i
0	0	12.1	3.088 ⁰			
1	(0.253)	12.85	3.022 ⁰	(0.066 ⁰)	0.01975	(0.65)
2	0.253	13.55	2.982 ⁰	0.040 ⁰	0.0187	1.01
3	0.507	14.3	2.954 ⁰	0.068 ⁰	0.0354	1.12
4	0.761	15.0	2.921 ⁰	0.101 ⁰	0.0508	1.09
5	1.014	15.7	2.900 ⁰	0.122 ⁰	0.0647	1.15

(Zeichenerklärung: a = mmol Aluminium gelöst;

g = Gramm Lösungsmittel;

c = a/g (mmol/g); Konzentration.

i = Assoziationsfaktor = Molgewicht/Formelgewicht.

i = $2.160 \text{ c}/\Delta T$)

Ergebnis: Die Verbindung $\text{LiAlPh}_2\text{H}_2$ liegt in Äther bei 34⁰ monomer gelöst vor.

c. Die Verbindung LiAlPh_3H

Versuch 16: Umsetzung von Aluminiumtriphenyl mit Lithiumhydrid in Äther .

aa) Bei Raumtemperatur: Während ein erster Ansatz einer Lösung von AlPh_3

beim tagelangen Stehenlassen mit LiH -Suspension keinerlei Reaktion zeigte, gelang es bei einem zweiten Ansatz eine Umsetzung zu erzielen. Eine 0.125molare Lösung von AlPh_3 in Äther wurde hierbei ca. 20 Stunden lang mit überschüssiger Lithiumhydrid-Suspension gerührt und anschliessend die klare Lösung analysiert.

Analyse: 10 ml Lösung lieferten:

H_2 : p = 88.7 mm Hg; t = 26⁰; v = 266 ml;

entsprechend 1.26 mmol;

Al: $(100/25) \cdot 195.1 \text{ mg Al-Oxinat}$,

entsprechend 1.695 mmol

bzw. 45.8 mg;

Li: 15.56 ml 0.1n H_2SO_4 ,

entsprechend 1.556 mmol;

Molverhältnis: Li : Al : H = 0.92 : 1 : 0.743 .

Nach weiteren 45 Stunden Rühren ergab die Analyse folgende Werte:

Analyse: 5 ml Lösung lieferten:

H_2 : p = 58.0 mm Hg; t = 25⁰; v = 265 ml;

entsprechend 0.824 mmol;

Al: $(200/25) \cdot 10.7 \text{ ml } 0.01\text{n Komplexon}$,

entsprechend 0.86 mmol;

Li: 7.72 ml 0.1n H_2SO_4 ,

entsprechend 0.772 mmol.

Molverhältnis: Li : Al : H = 0.9 : 1 : 0.96.

bb) Bei 34⁰ : Ein erster Ansatz von Aluminiumtriphenyl reagierte unter Rückfluss nicht mit Lithiumhydrid. Bei einem zweiten Versuch gelang es jedoch, eine Umsetzung zu erzielen: Eine 0.125molare Lösung von AlPh_3 in Äther wurde mit überschüssiger LiH -Suspension 15 Stunden lang in einer Stickstoffatmosphäre refluxiert. Die klare Lösung enthielt alsdann Hydrid:

Analyse: 10 ml lieferten:

H_2 : p = 61 mm Hg; t = 25 ⁰ ; v = 265 ml; entsprechend	0.868 mmol;
Al: (200/50) · 142.1 mg Al-Oxinat,	entsprechend 1.238 mmol;
Li: 11.0 ml 0.1n H_2SO_4 ,	entsprechend 1.10 mmol.

Molverhältnis: Li : Al : H = 0.895 : 1 : 0.70.

Ergebnis: Aluminiumtriphenyl addiert in Äther bei Raumtemperatur oder bei 34⁰ nur langsam und schwierig Lithiumhydrid unter Bildung des ätherlöslichen Komplexes LiAlPh_3H . Eine doppelte Umsetzung zwischen Aluminiumtriphenyl und Lithiumhydrid unter Bildung von Lithiumphenyl und Aluminiumhydriden konnte nicht beobachtet werden, denn der Gehalt an Hydridwasserstoff bewegte sich nie oberhalb der Grössenordnung des Gehalts an Lithium.

3. Umsetzung von Organoaluminiumchloriden mit Alkalihydriden in Benzol oder Petroläther

a. Umsetzung von Aluminiumtriphenyl mit Lithiumhydrid

Versuch 17: Umsetzung von Aluminiumtriphenyl mit Lithiumhydrid in Benzol bei Raumtemperatur.

Eine benzolische Lösung von Aluminiumtriphenyl wurde mit 1 ml einer 5.4molaren Lithiumhydrid-Suspension versetzt und 18 Stunden lang gerührt. Die klare Lösung hatte alsdann folgende Zusammensetzung:

Analyse: 1 ml Lösung lieferte bei der Hydrolyse:

H_2 : p = 7.6 mm Hg; t = 20 ⁰ ; v = 264 ml; entsprechend	0.11 mmol,
Li: 0.92 ml 0.1n H_2SO_4 ,	entsprechend 0.092 mmol,
Al: (100/25) · 10.25 ml 0.01n. Komplexon,	entsprechend 0.41 mmol.

Molverhältnis: Li : Al : H = 0.22 : 1 : 0.27 .

Nach Zusatz weiterer 6 ml Lithiumhydrid-Suspension wurde erneut 64 Stunden lang unter Stickstoff gerührt. Die anschliessende Analyse der durch Zentrifugieren geklärten Lösung ergab folgendes Bild:

Analyse: 7 ml Lösung lieferten bei der Hydrolyse:

H_2 : p = 8 mm Hg; t = 23 ⁰ ; v = 264 ml; entsprechend	0.114 mmol;
Li: 1.52 ml 0.1n H_2SO_4 ,	entsprechend 0.152 mmol;

Molverhältnis: $\text{Li} : \text{Al} : \text{H} = 1.07 : 1 : 0.35$.

Der unlösliche Rückstand wurde dreimal mit Benzol gewaschen und 20 Stunden lang mit absolutem Äther extrahiert. Die Ätherlösung wies alsdann folgende Zusammensetzung auf:

Analyse:

H₂: p = 43 mm Hg; t = 20°; v = 266 ml; entsprechend 0.625 mmol;

Cl: negativ;

Al: (250/50) · 12.4 ml 0.01n Komplexon, entsprechend 0.62 mmol;

Molverhältnis: Al : H = 1 : 1.008.

Ergebnis: Die Umsetzung von Aluminiumdiphenylchlorid mit Lithiumhydrid erfolgt in Benzol bei Raumtemperatur nur schwierig und nach langer Zeit unter Bildung der unlöslichen Verbindung LiAlPh₃H, die mit Äther aus dem Rückstand extrahiert werden kann. In geringem Umfang bildet sich ausserdem LiAlPh₄, das in der benzolischen Lösung nachgewiesen werden konnte. Primärprodukt der Reaktion dürfte wohl Diphenylalan sein, das unter Disproportionierung und Zersetzung in die genannten Verbindungen übergeht.

Versuch 20: Umsetzung von Aluminiumdiphenylchlorid mit stöchiometrischen Mengen Lithiumhydrid in Benzol bei 20°. Die Verbindung AlPh₂H.

aa) Eine Umsetzung genau stöchiometrischer Mengen war insofern unmöglich, als sowohl von Anfang an, als auch im Verlauf der Umsetzung eine Blockierung der aktiven Zentren der Lithiumhydrid-Partikel wenigstens teilweise gegeben war. Wir setzten daher jeweils einen Unterschuss Lithiumhydrid zu, der bis zur völligen Blockierung aller aktiven Zentren abreagierte und gaben dann in kleinen Portionen weitere Hydrid-Suspension zu. Nach Erreichen der Chlorid-Freiheit wurde die Umsetzung sofort durch Abtrennung aller unlöslichen Teilchen abgebrochen.

Vorgelegt: 25 ml einer benzolischen Lösung von AlPh₂Cl, enthaltend 11.2 mmol.

zugesetzte ml LiH-Suspension	entsprechend mmol LiH	Reaktionszeit (Std.)	Reaktion auf Cl'
1	5.5	2	+++
1	5.5	4	+++
0	0	6	+++
1	5.5	18	+++
1	5.5	24	++
1	5.5	24	++
0.5	2.75	24	++
0.5	2.75	56	++
1	5.5	50	+
0.5	2.75	32	sehr schwach
insgesamt:	41.25	240	

Analyse: 5 ml der klaren Lösung enthielten:

H_2 : $p = 84.5$ mm Hg; $t = 19^0$; $v = 243.3$ ml;	
	entsprechend 1.125 mmol;
Cl: 0.6 ml 0.1n $AgNO_3$,	entsprechend 0.06 mmol;
Li: praktisch neutrales Hydrolysat,	entsprechend 0.0 mmol;
Al: $(200/25) \cdot 16.4$ ml 0.1n $KBrO_3$,	entsprechend 1.09 mmol;

Molverhältnis: Al : H : Cl = 1 : 1.03 : 0.055.

Nach dem Abdestillieren des Benzols hinterblieb eine kristalline Substanz vom Schmelzpunkt 80^0-82^0 , die in Benzol, Toluol, Äther und Tetrahydrofuran löslich war.

bb) Ein zweiter Ansatz von 40 ml Diphenylaluminiumchlorid-Lösung wurde in völlig analoger Weise mit LiH-Suspension umgesetzt. Insgesamt kamen 66 mmol LiH zum Einsatz. Nach 270 Stunden war die Lösung chloridfrei.

Analyse: 2 ml der klaren Lösung enthielten:

H_2 : $p = 88$ mm Hg; $t = 20^0$; $v = 253$ ml;	entsprechend 1.21 mmol;
Li: 4.0 ml 0.1n H_2SO_4 ,	entsprechend 0.40 mmol;
Al: 305 mg Al-Oxinat,	entsprechend 0.663 mmol;

Molverhältnis: Li : Al : H = 0.604 : 1 : 1.82.

Ergebnis: Führt man die Umsetzung von Aluminiumdiphenylchlorid mit Lithiumhydrid in Benzol bei Raumtemperatur mit annähernd stöchiometrischen Mengen LiH in der beschriebenen Weise aus, so gelingt es, nach mehrtägiger Reaktionsdauer Lösungen zu erhalten, die grösstenteils Diphenylalan enthalten. Dieses kann sich jedoch teilweise mit weiterem LiH gleichzeitig zum löslichen Komplex $LiAlPh_2H_2$ umsetzen. Diphenylalan, wie es als Eindampfrückstand komplexfreier Lösungen anfällt, schmilzt bei 80^0-82^0 und ist in Benzol, Toluol, Äther und Tetrahydrofuran löslich.

Versuch 21: Umsetzung von Aluminiumdiphenylchlorid mit Lithiumhydrid in Benzol bei 80^0 .

aa) 30 ml einer 0.45molaren Lösung von $AlPh_2Cl$ in Benzol wurden mit überschüssiger LiH-Suspension am Rückflusskühler unter Stickstoff gekocht. Nach 3 Stunden wurde die filtrierte Lösung untersucht:

Analyse: 6 ml wurden im Hochvakuum bei Raumtemperatur eingedampft und hydrolysiert:

Einwaage: 238.3 mg;

H_2 : $p = 85$ mm Hg; $t = 21^0$; $v = 250$ ml;	entsprechend 1.155 mmol;
Li: 4.28 ml 0.1n H_2SO_4 ,	entsprechend 3.0 mg bzw. 0.428 mmol;

Cl: negativ;

Al: $4 \cdot 23.33$ ml 0.1n KBrO₃, entsprechend 21 mg bzw. 0.78 mmol;

C₆H₅: aus der Valenzdifferenz berechnet: 1.61 mmol;

bzw. 124 mg;

Differenz zur Einwaage (Solvatbenzol): 89 mg bzw. 1.14 mmol;

Molverhältnis: Li : Al : H : C₆H₅ : C₆H₆ = 0.55 : 1 : 1.48 : 2.06 : 1.46.

bb) 30 ml einer 0.45molaren Lösung von AlPh₂Cl in Benzol wurden mit 3 ml einer

5.5molaren LiH-Suspension am Rückflusskühler gekocht. Nach 2 Stunden enthielt die Lösung noch Chlorid und das Hydrolysat reagierte sauer. Nach Zugabe weiterer 2 ml Suspension und vierstündiger Reaktion war die klare Lösung chloridfrei, das Hydrolysat reagierte alkalisch. Der abfiltrierte Niederschlag war grau gefärbt.

Analyse: 2 ml der klaren Lösung enthielten:

H₂: p = 35.9 mm Hg; t = 21.5°; v = 248 ml;

entsprechend 0.485 mmol;

Al: $4 \cdot 18.3$ ml 0.1n KBrO₃,

entsprechend 0.61 mmol;

Li: 3.63 ml 0.1n H₂SO₄,

entsprechend 0.363 mmol;

C₆H₅: aus der Valenzdifferenz berechnet:

1.71 mmol.

Molverhältnis: Li : Al : H : C₆H₅ = 0.60 : 1 : 0.80 : 2.80.

Nach dreitägigem Stehen schied die Lösung glitzernde kleine Kristalle ab. Die überstehende Lösung wurde abgegossen, die Kristalle mit wenig kaltem Petroläther gewaschen und analysiert:

Analyse:

H₂: p = 7 mm Hg; t = 20°; v = 245.6 ml; entsprechend 0.094 mmol;

Al: 58.2 ml 0.1n KBrO₃,

entsprechend 0.485 mmol;

Li: 4.8 ml 0.1n H₂SO₄,

entsprechend 0.48 mmol;

Molverhältnis: Li : Al : C₆H₅ : H = 0.99 : 1 : 3.8 : 0.19.

Ergebnis: Aluminiumdiphenylchlorid reagiert bei 80° in Benzol innerhalb weniger Stunden quantitativ mit Lithiumhydrid. Es bildet sich primär Diphenylalan unter gleichzeitiger teilweiser Addition von LiH zu LiAlPh₂H₂, das ebenfalls gelöst bleibt. Daneben vollzieht sich eine Disproportionierung und Zersetzung zu löslichem AlPh₃ und LiAlPh₃H, sowie unlöslichem Al. In geringem Umfang bildet sich ausserdem LiAlPh₄, das nach einiger Zeit auskristallisiert.

c. Umsetzung von Diphenylaluminiumchlorid mit Natriumhydrid

Versuch 22: Umsetzung von Diphenylaluminiumchlorid mit Natriumhydrid in Benzol.

27 ml einer 0.45molaren Lösung von Diphenylaluminiumchlorid in Benzol wurden mit 5 ml einer 4.5molaren Natriumhydrid-Suspension versetzt. Nach 16stündigem Rühren unter Stickstoff enthielt die Lösung noch viel Chlorid, jedoch kein Hydrid.

Nach Zusatz weiterer 5 ml NaH-Suspension wurde 4 Stunden lang am Rückfluss in Stickstoffatmosphäre gekocht. Die durch Zentrifugieren geklärte Lösung war leicht bräunlich gefärbt. Sie enthielt Aluminium und Chlorid, jedoch kein Hydrid. Nach weiteren 4 Stunden Refluxion ergab sich der gleiche Befund. Der Niederschlag enthielt geringe Mengen Chlorid und Aluminium.

Die Endkonzentration der Lösung betrug 0.313 mmol Cl'/ml. Bei einem Lösungsvolumen von ca. 37 ml entspricht dies insgesamt 11.6 mmol Cl'. Somit verschwanden ca. 5% des eingesetzten Chlorids aus der Lösung.

Ergebnis: In Benzol erfolgt zwischen Diphenylaluminiumchlorid und Natriumhydrid weder bei Raumtemperatur noch bei 80° eine nennenswerte Reaktion.

d. Umsetzung von Aluminiumphenyldichlorid mit Lithiumhydrid

Versuch 23: Umsetzung von Aluminiumphenyldichlorid mit Lithiumhydrid in Benzol bei 70°.

Etwa 10 ml einer 0.5molaren Lösung von AlPhCl_2 in Benzol wurden mit 8 ml einer 5.4molaren Suspension von Lithiumhydrid 20 Stunden lang bei 70° unter Stickstoff gerührt. Als sich der Niederschlag langsam dunkel zu färben begann, wurde eine Probe entnommen und die klare Lösung untersucht:

Analyse: 5 ml der klaren Lösung enthielten:

H_2 : p = 59 mm Hg; t = 23° ; v = 266 ml; entsprechend	0.85 mmol;
Cl: (200/25) · 1.54 ml 0.1n AgNO_3 , entsprechend	1.23 mmol;
Li: 7.60 ml 0.1n NaOH, entsprechend 1.23-0.76 =	0.47 mmol;
Al: (200/25) · 14.4 ml 0.01n Komplexon, entsprechend	1.15 mmol;
C_6H_5 : aus der Valenzdifferenz berechnet:	1.84 mmol;

Molverhältnis: Li : Al : C_6H_5 : H : Cl = 0.41 : 1 : 1.60 : 0.74 : 1.07.

Ergebnis: Aluminiumphenyldichlorid reagiert bei 70° in Benzol nur langsam und unvollständig mit Lithiumhydrid. Hierbei entstehen entweder lösliche Komplexe, die Lithium und Chlor enthalten, oder, mit grösserer Wahrscheinlichkeit, Gemenge von nicht umgesetzten Aluminiumchloriden mit AlPh_2H und $\text{LiAlPh}_2\text{H}_2$.

Als Konkurrenzreaktion erfolgt gleichzeitig eine Disproportionierung und Zersetzung zu löslichem Diphenylalan, bzw. dessen LiH-Komplex, Aluminium und Wasserstoff.

Versuch 24: Umsetzung von Aluminiumphenyldichlorid mit Lithiumhydrid in Benzol bei Raumtemperatur.

Eine benzolische Lösung von AlPhCl_2 wurde bei Raumtemperatur mit einem Überschuß Lithiumhydrid-Suspension versetzt und unter Stickstoff gerührt. Nach 34 Stunden enthielt die Lösung noch Chlorid und war erst nach 48stündiger Umsetzung hiervon frei. Der abgetrennte Niederschlag wurde alsdann 3mal mit Benzol gewaschen und 12 Stunden lang mit Äther extrahiert.

Analyse der benzolischen Lösung nach 34 Stunden Reaktionszeit:

H_2 : $p = 141 \text{ mm Hg}$; $t = 25^0$; $v = 265 \text{ ml}$; entsprechend 2.01 mmol ;
 Al : $(200/39.6) \cdot 41.28 \text{ ml } 0.1n \text{ KBrO}_3$, entsprechend 1.737 mmol ;
 Cl : $7.73 \text{ ml } 0.1n \text{ AgNO}_3$, entsprechend 0.773 mmol ;
 Li : $4.50 \text{ ml } 0.1n \text{ NaOH}$, entsprechend $0.773 - 0.450 = 0.323 \text{ mmol}$;

Molverhältnis:

$\text{Li} : \text{Al} : \text{C}_6\text{H}_5 : \text{H} : \text{Cl} = 0.186 : 1 : 1.591 : 1.15 : 0.445.$

entsprechend:

$0.036 \text{ AlPhCl}_2 + 0.373 \text{ AlPhClH} + 0.405 \text{ AlPh}_2\text{H} + 0.186 \text{ LiAlPh}_2\text{H}_2.$

Analyse des Ätherextrakts des Niederschlags:

H_2 : $p = 107.5 \text{ mm Hg}$; $t = 26^0$; $v = 915 \text{ ml}$;
 entsprechend 5.26 mmol ;
 Al : $(100/25) \cdot 48.7 \text{ ml } 0.01n \text{ Komplexon}$, entsprechend 1.95 mmol ;
 Cl : negativ;
 Li : $6.7 \text{ ml } 0.1n \text{ H}_2\text{SO}_4$, entsprechend 0.67 mmol ;
 C_6H_5 : aus der Valenzdifferenz berechnet: 1.26 mmol ;

Molverhältnis: $\text{Li} : \text{Al} : \text{C}_6\text{H}_5 : \text{H} = 0.34 : 1 : 0.65 : 2.70.$

Ergebnis: Aluminiumphenyldichlorid setzt sich bei Raumtemperatur in Benzol langsam mit Lithiumhydrid um. Auch bei dieser Umsetzung bilden sich primär entweder benzollösliche Komplexe, die Lithium und Chlor enthalten, oder wahrscheinlicher lösliche Gemenge von AlPhClH mit den Disproportionierungsprodukten des Secundärprodukts Phenylalan. Letzteres fällt in unlöslicher Form als Umsetzungsprodukt der Primärstufe mit LiH an und kann aus dem Niederschlag mittels Äther extrahiert werden. Es erleidet teilweise Disproportionierung in benzollösliches Diphenylalan (bzw. dessen LiH-Komplex) und AlH_3 , das ebenfalls aus dem Niederschlag mit Äther in Form von LiAlH_4 extrahiert werden kann, sich aber auch zum Teil in Aluminium und Wasserstoff zersetzt.

Versuch 25: Umsetzung von Aluminiumphenyldichlorid mit Lithiumhydrid in Benzol bei 80°.

20 ml einer benzolischen Lösung von Aluminiumphenyldichlorid (ca. 0,5-molar) wurden mit 10 ml einer 5,4molaren Lithiumhydrid-Suspension 3,5 Stunden lang unter Rückfluss in einer Stickstoffatmosphäre gekocht. Die durch Zentrifugieren geklärte Lösung hatte alsdann folgende Zusammensetzung:

Analyse^{+) :}

H₂ : negativ;

Cl: $4 \cdot 0.67$ ml $0.1n$ AgNO_3 .

entsprechend 0.268 mmol:

Li: 1.06 ml 0.1n NaOH, entsprechend $0.268 - 0.106 = 0.162$ mmol:

Al: (200/50) · 2.52 ml 0.01n Komplexon, entsprechend 0.101 mmol.

Molverhältnis: $\text{Li} : \text{Al} : \text{Cl} = 1.6 : 1 : 2.6$

Ergebnis: Die Umsetzung von AlPhCl_2 mit LiH führt bei 80° in Benzol weitgehend zur Bildung unlöslicher Verbindungen.

Versuch 26: Umsetzung von Aluminiumphenyldichlorid mit Lithiumhydrid in Petroläther bei 20°.

Aluminiumphenyldichlorid ist in Petroläther gut löslich. Gibt man zu dieser Lösung eine Suspension von Lithiumhydrid in Petroläther, so ballen sich die Lithiumhydrid-Partikel sofort zusammen, wohl unter Bildung einer unlöslichen Additionsverbindung. Gibt man umgekehrt eine AlPhCl_2 -Lösung zu LiH -Suspension, so ist dieser Effekt geringer. Nach dreitägigem Rühren bei Raumtemperatur hatte das klare Filtrat folgende Zusammensetzung:

Analyse: Das gesamte Filtrat enthielt:

H₂: 7 mm Hg = p; t = 20°; v = 264 ml; entsprechend 0.10 mmol;

Cl: negativ;

Li: 1.41 ml 0.1n H_2SO_4 ,

entsprechend 0.141 mmol;

Al: 37.6 ml 0.01n Komplexon,

entsprechend 0.376 mmol.

Molverhältnis: $\text{Li} : \text{Al} : \text{C}_6\text{H}_5 : \text{H} = 0.375 : 1 : 3.109 : 0.266.$

Der Niederschlag wurde bei Raumtemperatur einige Zeit lang mit Benzol extrahiert und diese Lösung untersucht:

Analyse: Die gesamte Lösung enthielt:

$$\text{H}_2: p = 126.5 \text{ mm Hg}; t = 18^0; v = 268 \text{ ml};$$

Cl: $(200/50) \cdot 6.7$ ml 0.1n AgNO_3 .

entsprechend 1.865 mmol;

entsprechend 2.68 mmol;

Li: 22.7 ml 0.1n NaOH, entsprechend 2.68-2.27 =

$$27 = 0.41 \text{ mmol};$$

A1: (200/15) · 19.2 ml 0.01n Komplexon,

entsprechend 2.56 mmol;

C_6H_5 : aus der Valenzdifferenz berechnet:

3.54 mmol.

Molverhältnis: Li : Al : C₆H₅ : H : Cl = 0.16 : 1 : 1.38 : 0.73 : 1.05.

^{+) Infolge zu geringer Mengen bei der Titration sind die Werte von geringer Genauigkeit.}

Der mit Benzol gewaschene Niederschlag wurde weiter 15 Minuten lang mit Äther extrahiert und die klare Lösung untersucht:

Analyse: Die gesamte Lösung enthielt:

H₂: 145 mm Hg = p; t = 24⁰; v = 916 ml; entsprechend 7.17 mmol;
 Cl: nur Spuren;
 Li: 12.19 ml 0.1n H₂SO₄, entsprechend 1.219 mmol;
 Al: (100/10) · 22.1 ml 0.01n Komplexon, entsprechend 2.21 mmol;
 C₆H₅: aus der Valenzdifferenz berechnet: 0.68 mmol.

Molverhältnis: Li : Al : C₆H₅ : H = 0.55 : 1 : 0.31 : 3.24.

entsprechend: 0.55 LiH · AlPh_{0.31}H_{2.69} ·

Ergebnis: Setzt man Aluminiumphenyldichlorid bei Raumtemperatur in Petroläther mit Lithiumhydrid um, so verschwindet nahezu alles Aluminium in Form unlöslicher Verbindungen aus der Lösung. Aus dem Niederschlag kann man benzolische Extrakte erhalten, die Hydrid, Chlorid und Lithium enthalten und bei denen es sich auf Grund der Löslichkeitsverhältnisse vornehmlich um AlPhClH sowie etwas AlPh₂H und LiAlPh₂H₂ handeln dürfte. Aus dem mit Benzol gewaschenen Rückstand lässt sich weiter mit Äther AlPhH₂ und AlH₃, zum Teil in Form ihrer Lithiumhydrid-Komplexe, extrahieren.

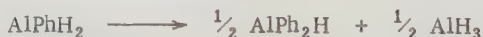
Offenbar verläuft auch hier die Reaktion in erster Stufe:



ziemlich schnell, während die zweite Stufe:



sowie die teilweise Disproportionierung:



nur langsam, wohl erst im Zuge der Extraktionen verifiziert werden.

Versuch 27: Umsetzung von Aluminiumphenyldichlorid mit Lithiumhydrid in Petroläther bei 95⁰.

Eine Lösung von Aluminiumphenyldichlorid wurde mit einem Überschuss einer Lithiumhydridsuspension in Petroläther unter Stickstoff bei 95⁰ am Rückflusskühler gekocht. Nach einigen Stunden war die Lösung praktisch frei von Hydrid und enthielt nur mehr Spuren von Chlor und Aluminium. Aus dem Niederschlag liessen sich mittels Benzol nur unbedeutende Spuren von AlPh₃ und LiAlPh₃H extrahieren. Erst mit Äther gelang es, bessere Ausbeuten an Extrakt zu erzielen.

Analyse des Ätherextrakts:

H₂: p = 130.3 mm Hg; t = 20°; v = 268 ml;

	entsprechend	1.91 mmol;
Cl: 0.56 ml 0.1n AgNO ₃ ,	entsprechend	0.056 mmol;
Li: 19.9 ml 0.1n H ₂ SO ₄ , entsprechend 1.99 + 0.056 =		2.046 mmol;
Al: (100/5) · 12.66 ml 0.01n Komplexon,	entsprechend	2.53 mmol;
C ₆ H ₅ : aus der Valenzdifferenz berechnet:		7.67 mmol.

Molverhältnis: Li : Al : C₆H₅ : H = 0.81 : 1 : 3.03 : 0.755.

Ergebnis: Setzt man AlPhCl₂ bei 95° in Petroläther mit LiH um, so bilden sich bald quantitativ unlösliche Reaktionsprodukte. Wie die Dunkelfärbung des Niederschlags im Verein mit der Zusammensetzung des Ätherextrakts zeigt, handelt es sich hierbei um eine völlige Disproportionierung und Pyrolyse des primär entstandenen Phenylalans in Aluminiumtriphenyl, Aluminium und Wasserstoff.

e. Umsetzung von Aluminiumdiäthylchlorid mit Alkalihydriden

Versuch 28: Umsetzung von Aluminiumdiäthylchlorid mit Lithiumhydrid in Benzol bei Raumtemperatur.

Eine benzolische Lösung von AlEt₂Cl wurde mit einem Überschuss einer Lithiumhydridsuspension versetzt und unter Stickstoff bei Raumtemperatur gerührt. In grösseren Zeitabständen wurden Proben entnommen und die klare Lösung untersucht. Nach 12 Stunden fand sich merklich Hydrid in der Lösung, das nach 6 Tagen schon 0.35 Mol H⁻ pro Mol Al betrug. Es gelang jedoch selbst nach 3 Wochen Reaktionsdauer und mehrmaligem Zusatz von frischem Lithiumhydrid nicht, den Cl'-Gehalt unter 0.8 mmol/ml zu senken. LiH-Komplexe konnten in der Lösung nicht beobachtet werden.

Ergebnis: AlEt₂Cl setzt sich bei Raumtemperatur in Benzol nur unvollständig und sehr langsam mit Lithiumhydrid um, wobei AlEt₂H entsteht. LiH-Komplexe werden hierbei nicht gebildet.

Versuch 29: Umsetzung von Aluminiumdiäthylchlorid mit Natriumhydrid in Benzol bei Raumtemperatur.

Eine benzolische Lösung von AlEt₂Cl wurde bei Raumtemperatur mit überschüssiger Natriumhydrid-Suspension gerührt. Selbst nach 10 Tagen Reaktionsdauer war in der Lösung kein Hydrid oder Natrium festzustellen, und der Chloridgehalt hatte sich nicht geändert.

Ergebnis: AlEt₂Cl reagiert bei Raumtemperatur in Benzol nicht mit Natriumhydrid.

Versuch 30: Umsetzung von Aluminiumdiäthylchlorid mit Lithiumhydrid bei Raumtemperatur in Petroläther.

Eine Lösung von AlEt_2Cl in Petroläther wurde mit überschüssiger Lithiumhydrid-Suspension bei Raumtemperatur gerührt. Schon nach 12 Stunden zeigte sich Hydrid in der Lösung und nach 1 Woche hatte diese folgende Zusammensetzung:

$$\begin{aligned} \text{Molverhältnis: Li : Al : C}_2\text{H}_5^{+)} : \text{H : Cl} &= 0.2 : 2.74 : 5.72 : 0.82 : 1.88 \\ &= 0.07 : 1 : 2.08 : 0.3 : 0.69 \end{aligned}$$

Ergebnis: AlEt_2Cl reagiert bei Raumtemperatur in Petroläther nur langsam und unvollständig mit Lithiumhydrid unter Bildung von löslichem AlEt_2H . Lithiumhydrid-Komplexe werden praktisch nicht gebildet.

Versuch 31: Umsetzung von Aluminiumdiäthylchlorid mit Lithiumhydrid in Benzol bei 80° und 120°.

6.7 ml AlEt_2Cl wurden in Benzol gelöst und mit einem Überschuss Lithiumhydrid-Suspension unter Stickstoff am Rückflusskühler gekocht. Nach 2 Stunden wurden 2 ml der klaren Lösung untersucht:

Analyse:

H_2 : p = 18 mm Hg; t = 21.5°; v = 265 ml; entsprechend	0.259 mmol;
Cl: 10.5 ml 0.1n AgNO_3 ,	entsprechend 1.05 mmol;
Li: 9.97 ml 0.1n NaOH, entspre. 1.05 - 0.997 =	0.053 mmol;
Al: 10.12.39 ml 0.01n Komplexon,	entsprechend 1.239 mmol.

Molverhältnis:

$$\text{Li : Al : C}_2\text{H}_5^{+)} : \text{H : Cl} = 0.04 : 1 : 1.98 : 0.21 : 0.85.$$

Die Umsetzung wurde noch 23 Stunden lang fortgesetzt. Trotzdem konnte keine Chloridfreiheit der Lösung erzielt werden. Daher destillierten wir das Lösungsmittel ab und erwärmten den Kolbeninhalt unter Stickstoff vorsichtig auf 120°. Die anschließende Hochvakuumdestillation ergab ein Destillat folgender Zusammensetzung:

$$\begin{aligned} \text{Molverhältnis: Al : C}_2\text{H}_5 : \text{H} &= 1.94 : 4.27 : 1.645 \\ &= 1 : 2.20 : 0.85 . \end{aligned}$$

Ergebnis: AlEt_2Cl setzt sich bei 80° in Benzol nur unvollständig mit Lithiumhydrid um unter Bildung von AlEt_2H . Erwärmt man beide Reaktionspartner ohne Lösungsmittel auf 120°, so wird quantitativ AlEt_2H gebildet, das jedoch zum Teil unter Disproportionierung in AlEt_3 , Aluminium und Wasserstoff übergeht.

⁺⁾ Aus der Valenzdifferenz berechnet (siehe Seite 145).

Versuch 32: Umsetzung von Aluminiumdiäthylchlorid mit Lithiumhydrid in Petroläther bei 90° und 120°.

10 ml AlEt_2Cl wurden in Petroläther gelöst und mit 17.6 mmol Lithiumhydrid-Suspension unter Stickstoff bei 90° am Rückflusskühler gekocht. Nach 2 Stunden enthielten 2 ml der klaren Lösung:

Analyse:

H_2 : $p = 8 \text{ mm Hg}$; $t = 24^\circ$; $v = 912 \text{ ml}$; entsprechend 0.393 mmol;
 Cl : 14.65 ml 0.1n AgNO_3 , entsprechend 1.465 mmol;
 Li : 13.06 ml 0.1n NaOH , entsprechend $1.465 - 1.306 = 0.159 \text{ mmol}$;
 Al : $10 \cdot 17.76 \text{ ml } 0.01\text{n Komplexon}$, entsprechend 1.776 mmol.

Molverhältnis: $\text{Li} : \text{Al} : \text{C}_2\text{H}_5^{+)} : \text{H} : \text{Cl} = 0.09 : 1 : 2.05 : 0.22 : 0.82$.

Trotz Fortsetzung der Reaktion gelang es innerhalb 24 Stunden nicht, eine chloridfreie Lösung zu erhalten. Wir destillierten daher alles Lösungsmittel ab und erwärmten den Rückstand auf 120°. Bei der anschliessenden Hochvakuumdestillation ging eine Substanz über, die folgende Zusammensetzung aufwies:

Analyse:

Molverhältnis:

$\text{Al} : \text{C}_2\text{H}_5^{+)} : \text{H} : \text{Cl} = 1.09 : 2.40 : 0.865 : 0$
 $= 1 : 2.20 : 0.80 : 0$.

Ergebnis: AlEt_2Cl reagiert bei 90° in Petroläther nur unvollständig mit Lithiumhydrid unter Bildung von AlEt_2H . Quantitativ wird der Umsatz erst bei 120°, doch tritt hier schon teilweise Disproportionierung und Zersetzung in AlEt_3 , Aluminium und Wasserstoff auf. LiH -Komplexe konnten praktisch nicht nachgewiesen werden.

Versuch 33: Umsetzung von Diäthylalan und Aluminiumtriäthyl mit Lithiumhydrid in Benzol.

Das in Versuch 31 erhaltene Gemenge von AlEt_2H und AlEt_3 von der Zusammensetzung $\text{AlEt}_{2.2}\text{H}_{0.8}$ wurde in Benzol 5 Tage lang mit überschüssiger Lithiumhydrid-Suspension gerührt und dann noch 4 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Der Aluminium-Gehalt der Lösung blieb hierbei konstant, die hydrolysierte Lösung reagierte neutral.

Ergebnis: AlEt_2H und AlEt_3 reagieren in Benzol weder bei Raumtemperatur noch bei 80° mit Lithiumhydrid.

^{+) Aus der Valenzdifferenz berechnet.}

f. Umsetzung von Aluminiumäthylchlorid mit Alkalihydriden

Versuch 34: Umsetzung von Aluminiumäthylchlorid mit Lithiumhydrid in Benzol bei 0°.

5 ml AlEtCl_2 wurden in 30 ml Benzol gelöst und bei 0° unter Stickstoff mit überschüssiger Lithiumhydridsuspension (9.5 ml 5.4m Suspension) gerührt. Nach einer Stunde enthielt die Lösung etwas Hydrid und hatte die Zusammensetzung



Die Umsetzung wurde fortgesetzt. Nach 50 Stunden hatte die Lösung die Zusammensetzung



Ergebnis: AlEtCl_2 setzt sich bei 0° in Benzol nur unvollständig mit Lithiumhydrid um. Bei längerer Reaktionsdauer tritt zudem teilweise Disproportionierung in AlEt_2H , Al und H_2 ein.

Versuch 35: Umsetzung von Aluminiumäthylchlorid mit Lithiumhydrid in Benzol bei Raumtemperatur.

aa) Eine benzolische Lösung von AlEtCl_2 wurde bei Raumtemperatur mit überschüssiger Lithiumhydrid-Suspension versetzt. Es erfolgte eine spontane Reaktion unter Aufsieden des Gemisches. Anschliessend wurde noch 24 Stunden lang unter Stickstoff bei Raumtemperatur gerührt und die Lösung untersucht.

Analyse: 5 ml der klaren Lösung enthielten:

H_2 : p = 129 mm Hg; t = 20°; v = 268 ml;	entsprechend	1.89 mmol;
Cl: 6.04 ml 0.1n AgNO_3 ,	entsprechend	0.604 mmol;
Li: 6.0 ml 0.1n NaOH, entsprechend 0.604 - 0.60 =		0.004 mmol;
C_2H_6 : p = 227 mm Hg; t = 17°; v = 350 ml;		
	entsprechend	4.38 mmol;
Al: 8.29.8 ml 0.01n Komplexon,	entsprechend	2.384 mmol.

Molverhältnis: $\text{Al} : \text{C}_2\text{H}_5 : \text{H} : \text{Cl} = 1 : 1.84 : 0.79 : 0.25.$

Der Niederschlag wurde dreimal mit Benzol gewaschen und mit Äther extrahiert. Die Ätherlösung enthielt:

Analyse:

H_2 : p = 97 mm Hg; t = 20°; v = 914 ml;	entsprechend	4.83 mmol;
Cl: negativ;		
Li: 12.5 ml 0.1n H_2SO_4 ,	entsprechend	1.25 mmol;
C_2H_6 : p = 28 mm Hg; t = 24°; v = 342 ml;		
	entsprechend	0.515 mmol;

Al: $8 \cdot 17.75$ ml 0.01n Komplexon, entsprechend 1.42 mmol.

Molverhältnis: Al : C₂H₅ : H : Li = 1 : 0.36 : 3.4 : 0.88 .

bb) Um die heftige Anfangsreaktion zu bremsen, wurden 3 ml AlEtCl₂ in 10 ml Benzol gelöst und bei 0° mit 15 ml 5.4molarer Lithiumhydrid-Suspension versetzt. Nach einstündigem Rühren unter Stickstoff hatte die Lösung die Zusammensetzung:

Analyse:

H₂: p = 39.5 mm Hg; t = 23°; v = 265 ml; entsprechend 0.57 mmol;

C₂H₆: p = 85.5 mm Hg; t = 20°; v = 343 ml; entsprechend 1.60 mmol;

Cl: 11.8 ml 0.1n AgNO₃, entsprechend 1.18 mmol.

Molverhältnis: C₂H₅ : H : Cl = 1.43 : 0.51 : 1.06.

Die Reaktion wurde bei Raumtemperatur fortgesetzt Nach 2 Stunden enthielt die Lösung:

Analyse:

H₂: p = 76 mm Hg; t = 20°; v = 267 ml; entsprechend 1.11 mmol

Cl: negativ;

Li: negativ;

C₂H₆: p = 95 mm Hg; t = 20°; v = 344 ml; entsprechend 1.78 mmol;

Al: (200/20) · 11.0 ml 0.01n Komplexon, entsprechend 1.10 mmol.

Molverhältnis: Al : C₂H₅ : H = 1 : 1.62 : 1.01.

Der Niederschlag wurde dreimal mit Benzol gewaschen und mit Äther extrahiert. Die Ätherlösung enthielt:

Analyse:

H₂: 136.5 mm Hg; t = 23°; v = 916 ml; entsprechend 6.77 mmol;

C₂H₆: 31.5 mm Hg; t = 22°; v = 342 ml; entsprechend 0.584 mmol;

Al: 25 · 6.78 ml 0.01n Komplexon, entsprechend 1.695 mmol;

Li: aus der Valenzdifferenz berechnet: 2.27 mmol.

Molverhältnis: Li : Al : C₂H₅ : H = 1.34 : 1 : 0.345 : 4.00.

(Der Überschuss an Li ist wahrscheinlich auf ungenaue Al-Bestimmung zurückzuführen).

Ergebnis: AlEtCl₂ reagiert bei Raumtemperatur in Benzol unter spontaner Erwärmung mit Lithiumhydrid. Hierbei disproportioniert das primär gebildete Äthylalan grösstenteils in Diäthylalan und unlöslichen Aluminiumwasserstoff, der mit Äther aus dem Niederschlag in Form von Lithiumalanat extrahiert

werden kann. Bremst man die heftige Anfangsreaktion durch Kühlung und geht erst später zur Raumtemperatur über, so wird die Reaktion ebenfalls bald quantitativ, doch tritt nur teilweise Disproportionierung ein. Chloridfreie Komplexe mit Lithium treten in Benzol nicht auf.

Versuch 36: Umsetzung von Aluminiumäthylchlorid mit Natriumhydrid in Benzol bei Raumtemperatur.

5 ml AlEtCl_2 wurden in 20 ml Benzol gelöst und bei Raumtemperatur mit 10 ml 4,7molarer Natriumhydrid-Suspension versetzt. Unter Aufsieden vollzog sich eine spontane Reaktion, die durch zwölfstündiges Rühren vervollständigt wurde.

Analyse: 5 ml der klaren Lösung enthielten:

H_2 : $p = 123 \text{ mm Hg}$; $t = 21^0$; $v = 268 \text{ ml}$;	entsprechend	1.795 mmol.
C_2H_6 : $p = 251 \text{ mm Hg}$; $t = 21^0$; $v = 349 \text{ ml}$;	entsprechend	4.77 mmol;
Cl : $4 \cdot 15.85 \text{ ml } 0.1n \text{ AgNO}_3$,	entsprechend	6.34 mmol;
Na : $44.5 \text{ ml } 0.1n \text{ NaOH}$, entsprechend $6.34 - 4.45 =$		1.89 mmol;
Al : $(200/10) \cdot 18.7 \text{ ml } 0.01n \text{ Komplexon}$,	entsprechend	3.74 mmol.

Molverhältnis:

$$\text{Na} : \text{Al} : \text{C}_2\text{H}_6 : \text{H} : \text{Cl} = 0.505 : 1 : 1.28 : 0.48 : 1.70.$$

Der Niederschlag wurde dreimal mit Benzol gewaschen und mit Äther extrahiert. Die ätherische Lösung enthielt:

Analyse:

H_2 : 20 mm Hg ; $t = 20^0$; $v = 264 \text{ ml}$;	entsprechend	0.29 mmol;
C_2H_6 : $p = 6 \text{ mm Hg}$; $t = 20^0$; $v = 342 \text{ ml}$;	entsprechend	0.11 mmol;
Cl : $1.19 \text{ ml } 0.1n \text{ AgNO}_3$,	entsprechend	0.12 mmol;
Na : $1.1 \text{ ml } 0.1n \text{ NaOH}$, entsprechend $0.12 - 0.11 =$		0.01 mmol.

$$\text{Molverhältnis: } \text{Na} : \text{Al}^{+}) : \text{Cl} : \text{C}_2\text{H}_6 : \text{H} = 0.06 : 1 : 0.71 : 0.65 : 1.70.$$

Ergebnis: AlEtCl_2 reagiert in Benzol bei Raumtemperatur unter spontanem Aufsieden mit Natriumhydrid. Die Umsetzung verläuft jedoch trotz längeren Rührens bei Raumtemperatur nicht quantitativ, sondern unter Bildung benzollöslicher, chloridhaltiger Natriumhydrid-Komplexe. Disproportionierung tritt nur zum kleineren Teil ein, wobei die Aluminiumwasserstoffkomponente sofort pyrolysiert wird.

Versuch 37: Umsetzung von Aluminiumäthylchlorid mit Lithiumhydrid in Petroläther bei 0^0 und 20^0 .

5 ml AlEtCl_2 in 20 ml Petroläther wurden bei 0^0 mit 10 ml 7,6molarer Lithiumhydrid-Suspension versetzt und 5 Tage lang gerührt.

^{+) Aus der Valenzdifferenz berechnet.}

Analyse: 5 ml der klaren Lösung enthielten:

H_2 : 61 mm Hg = p; t = 22°; v = 266 ml;	entsprechend	0.88 mmol;
C_2H_6 : p = 200.5 mm Hg; t = 22°; v = 348 ml;		
	entsprechend	3.78 mmol;
Cl: 5·2.76 ml 0.1n $AgNO_3$,	entsprechend	1.38 mmol;
Li: 13.02 ml 0.1n NaOH, entsprechend 1.38 - 1.30 =		0.08 mmol;
Al: (500/50)·22.3 ml 0.01n Komplexon,	entsprechend	2.23 mmol.

Molverhältnis: Al : C_2H_6 : H : Cl = 1 : 1.69 : 0.39 : 0.62.

Die Suspension wurde anschliessend bei Raumtemperatur weiter gerührt. Nach 2 Tagen hatte sie die Zusammensetzung:

Analyse: Eine Probe der klaren Lösung enthält (ca. 70% der Lösung):

H_2 : p = 52.5 mm Hg; t = 21°; v = 265.8 ml; entsprechend	0.76 mmol;
C_2H_6 : p = 91 mm Hg; t = 20.5°; v = 344 ml; entsprechend	1.70 mmol;
Cl: negativ;	
Li: nur Spuren Alkali;	
Al: 10·9.80 ml 0.01n Komplexon,	entsprechend 0.98 mmol.

Molverhältnis: Al : C_2H_6 : H = 1 : 1.73 : 0.78.

Der Niederschlag wurde dreimal mit Petroläther gewaschen und anschliessend mit Äther extrahiert. Die Ätherlösung enthielt:

Analyse:

H_2 : p = 336.5 mm Hg; t = 21°; v = 918 ml; entsprechend	16.80 mmol;
C_2H_6 : p = 210.5 mm Hg; t = 19°; v = 348 ml; entsprechend	4.02 mmol;
Cl: nur Spuren;	
Li: 50.0 ml 0.1n H_2SO_4 ,	entsprechend 5.00 mmol;
Al: (500/50)·248.6 mg Al-Oxinat,	entsprechend 5.41 mmol.

Molverhältnis: Li : Al : C_2H_6 : H = 0.92 : 1 : 0.74 : 3.10.

Ergebnis: $AlEtCl_2$ reagiert bei 0° in Petroläther nur unvollständig mit Lithiumhydrid. Hierbei tritt zum Teil Disproportionierung in lösliches Diäthylalan und unlöslichen Aluminiumwasserstoff ein, während als Hauptprodukt unlösliches Äthylalan anfällt. Bei Raumtemperatur wird die Umsetzung quantitativ unter Bildung derselben Reaktionsprodukte. Die unlöslichen Verbindungen können mit Äther aus dem Niederschlag in Form der LiH-Komplexe extrahiert werden.

Versuch 38: Umsetzung von Aluminiumäthylchlorid mit Lithiumhydrid in Petroläther bei Raumtemperatur.

5 ml $AlEtCl_2$ in 30 ml Petroläther wurden mit überschüssiger Lithiumhydrid-Suspension versetzt. Es erfolgte eine spontane Reaktion unter Aufsieden. Nach dem

Abklingen wurde noch 24 Stunden lang gerührt, einige Tage gelagert und alsdann die klare Lösung untersucht.

Analyse: 2 ml Lösung enthielten:

H_2 : $p = 9$ mm Hg; $t = 22^0$; $v = 264$ ml; entsprechend 0.13 mmol;
 C_2H_6 : $p = 20$ mm Hg; $t = 22^0$; $v = 342$ ml; entsprechend 0.37 mmol;
Li, Cl: 0.04 ml 0.1n H_2SO_4 ; entsprechend praktisch kein Li oder Cl;

Es sind demnach nur mehr geringfügig lösliche Substanzen vorhanden.

Der Niederschlag wurde mit Petroläther gewaschen und mit Äther extrahiert.
Der Auszug enthielt:

Analyse:

H_2 : $p = 205$ mm Hg; $t = 20^0$; $v = 918$ ml; entsprechend 10.03 mmol;
 C_2H_6 : $p = 130$ mm Hg; $t = 19^0$; $v = 345$ ml; entsprechend 2.46 mmol;
Cl: negativ;
Li: 32.5 ml 0.1n H_2SO_4 , entsprechend 3.25 mmol;
Al: 20·18.7 ml 0.01n Komplexon, entsprechend 3.74 mmol.

Molverhältnis: Li : Al : C_2H_5 : H = 0.87 : 1 : 0.66 : 2.69.

Ergebnis: $AlEtCl_2$ reagiert mit Lithiumhydrid in Petroläther bei Raumtemperatur spontan unter Bildung von unlöslichem Äthylalan, das aus dem Niederschlag mittels Äther in Form von $LiAlEtH_3$ extrahiert werden kann. Disproportionierung in lösliches Diäthylalan und unlöslichen Aluminiumwasserstoff findet nur in untergeordnetem Masse statt.

4. Umsetzung von Lithiumphenyl mit Aluminiumwasserstoff und Lithiumalanat in Äther

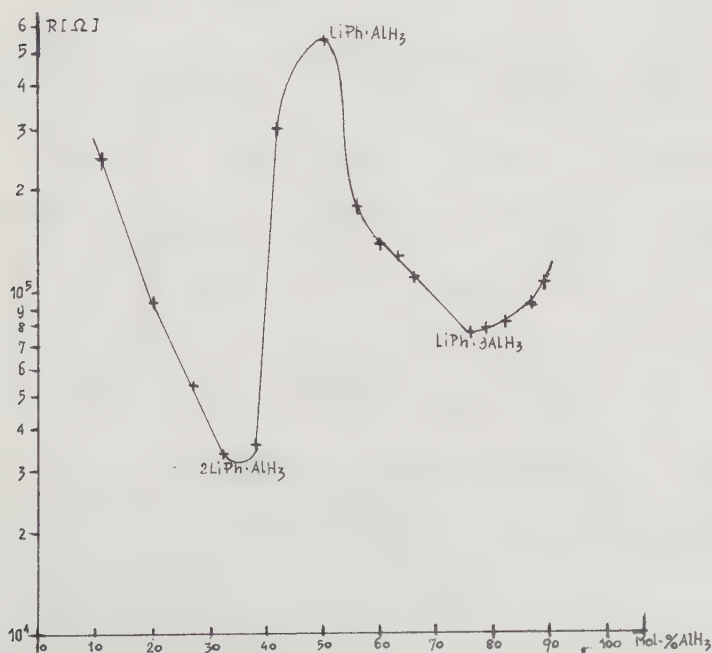
a. Das System Lithiumphenyl/Aluminiumwasserstoff

Versuch 39: Konduktometrische Titration des betrachteten Systems.

Eine 0.5molare ätherische Lithiumphenyllösung wurde mit einer frisch bereiteten 0.5molaren Aluminiumwasserstoff-Lösung in Äther titriert und kontinuierlich die Leitfähigkeit verfolgt.

Vorgelegt: 5 ml Lithiumphenyllösung, entsprechend 2.5 mmol.

Zugesetzt ml AlH_3	Mol-% AlH_3	Widerstand $R \cdot 10^{-4} \text{ Ohm}$	$\log R$ $= -\log L$
0.62	11	24.5	5.39
1.25	20	9.3	4.97
1.85	27	5.3	4.725
2.4	32.5	3.4	4.53
3.07	38.1	3.55	4.55
3.62	42	30.0	5.48
5.00	50	54.0	5.725
6.39	56	17.8	5.25
7.50	60	13.8	5.14
8.52	63	12.7	5.105
9.70	66	11.0	5.04
15.9	76.2	7.7	4.885
18.3	78.6	7.85	4.895
22.7	82	8.2	4.915
32.0	86.5	9.2	4.965
40.0	89.0	10.8	5.035



Ergebnis: Der Titrationsverlauf beweist die Existenz der Verbindungen

- 1) mit 35 Mol-% AlH_3 : $2 \text{LiPh} \cdot \text{AlH}_3$
- 2) mit 50 Mol-% AlH_3 : $\text{LiPh} \cdot \text{AlH}_3$
- 3) mit 75 Mol-% AlH_3 : $\text{LiPh} \cdot 3 \text{AlH}_3$

Versuch 40: Die Verbindung $2 \text{LiPh} \cdot \text{AlH}_3 = \text{Li}_2 \text{AlPh}_2 \text{H}_3$.

1 ml einer 4.2molaren ätherischen Lithiumphenyl-Lösung wurde mit 4.2 ml einer 1molaren Aluminiumwasserstoff-Lösung in Äther versetzt. Im Verlauf der exothermen Reaktion bildete sich eine schwach gelbliche, klare Lösung.

Durch Verdünnen dieser Lösung mit der 3-10fachen Menge Petroläther schied sich ein gelbes Öl ab. Dieses erwies sich als relativ haltbar und zersetzte sich erst nach 1-2 Tagen unter Abscheidung eines feinen, farblosen Niederschlags.

Analyse von 1 ml des gelben Öls:

1. Probe:

H_2 : $p = 101 \text{ mm Hg}$; $t = 22^\circ$; $v = 885 \text{ ml}$;	entsprechend	4.87 mmol;
Al: 673 mg Al-Oxinat,	entsprechend	1.46 mmol;
Li: 35.6 ml 0.1n H_2SO_4 ,	entsprechend	3.56 mmol.

Molverhältnis: $\text{Li} : \text{Al} : \text{H} = 2.44 : 1 : 3.34$.

2. Probe:

H_2 : $p = 72 \text{ mm Hg}$; $t = 22^\circ$; $v = 883.5 \text{ ml}$;	entsprechend	3.46 mmol;
Al: 543.6 mg Al-Oxinat,	entsprechend	1.18 mmol;
Li: 24.4 ml 0.1n H_2SO_4 ,	entsprechend	2.44 mmol.

Molverhältnis: $\text{Li} : \text{Al} : \text{H} = 2.07 : 1 : 2.93$.

Ergebnis: Setzt man ätherische Lösungen von Lithiumphenyl und Aluminiumwasserstoff bei Raumtemperatur im Molverhältnis der Gleichung



um, so kann man durch Zusatz von Petroläther ein gelbes Öl der Zusammensetzung $\text{Li}_2 \text{AlPh}_2 \text{H}_3$ ausfällen, das anfänglich noch weiteres Lithiumhydrid adsorbiert hat, dieses jedoch allmählich abspaltet.

Versuch 41: Die Verbindung $\text{LiPh} \cdot \text{AlH}_3 = \text{LiAlPhH}_3$.

Bei der Umsetzung von 2 ml einer 2.6molaren Lithiumphenyl-Lösung mit 5.2 ml einer 1molaren AlH_3 -Lösung in Äther unter Stickstoff bildete sich in exothermer Reaktion eine nahezu farblose Lösung. Nach Entfernung des Lösungsäthers im Hochvakuum bei -30° hinterblieb ein bei -75° schmelzendes Ätherat. Durch Erwärmung auf $+50^\circ$ im Hochvakuum konnte der Äther völlig entfernt

werden. Der ätherfreie Komplex löste sich nur schwer wieder in Äther, Benzol oder Cyclohexan, jedoch exotherm in Tetrahydrofuran.

Analyse des Ätherats: Einwaage: 1221.2 mg:

Li: 50.7 ml 0.1n H₂SO₄, entsprechend 5.07 mmol
bzw. 578.1 mg ätherfreier Komplex;

$C_4H_{10}O$: aus der Differenz zur Einwaage: 643.1 mg bzw. 8.68 mmol.

Molverhältnis: $\text{LiAlPhH}_3 : \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O} = 1 : 1.71$.

Der in Äther gelöste Komplex konnte bei -80° nicht ausgefroren werden. Eine Ätherlösung des Komplexes wurde in einem Ebullioskop zu reinem Lösungsäther pipettiert und so das Molgewicht ermittelt:

Nr. der Bestimmung (n)	$T_n^0 - T_{n-1}^0$	Molgewicht	Konz. (Mol Al pro Liter)
1	0.074 ⁰	225	0.05
2	0.068 ⁰	233	
3	0.066 ⁰	228	0.21

Formelgewicht für $(\text{LiAlPh}_3)_2$: 228;

Ergebnis: Setzt man ätherische Lösungen von Lithiumphenyl und Aluminiumwasserstoff bei Raumtemperatur unter Stickstoff um, so entsteht in exothermer Reaktion eine Ätherlösung des Komplexes LiAlPhH_3 :



Durch Abziehen des Lösungsäthers bei -30° im Hochvakuum gewinnt man ein Diätherat, das bei $+50^{\circ}$ im Hochvakuum seinen Äther völlig abgibt. Der ätherfreie Komplex kann nur schwierig erneut in Lösung gebracht werden. In Äther liegt der Komplex bei 34° dimer gelöst vor. Er kann bei -80° nicht ausgefroren werden.

Versuch 42: Umsetzung von überschüssigem LiPh mit AlH_3 .

aa) 4 ml 3.3 molare Lithiumphenyllösung in Äther wurden mit 3,3 ml einer 1 molaren Aluminiumwasserstoff-Lösung umgesetzt. Die heftige Reaktion führte zur sofortigen Ausscheidung eines weissen Niederschlags, der durch Zentrifugieren und Waschen mit Äther sowie Petroläther gereinigt und isoliert wurde.

Analyse des Niederschlags:

H ₂ : p = 38.8 mm Hg; t = 21 ⁰ ; v = 260 ml;	entsprechend	0.55 mmol;
Al: 112 mg Al-Oxinat,	entsprechend	0.244 mmol;
Li: 11.7 ml 0.1n H ₂ SO ₄ ,	entsprechend	1.17 mmol.

Molverhältnis: $\text{Li} : \text{Al} : \text{H} : \text{C}_6\text{H}_5^{+)} = 4.8 : 1 : 2.26 : 5.54.$

^{+) Aus der Valenzdifferenz berechnet (siehe Seite 145).}

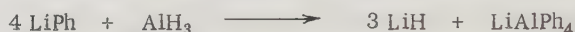
bb) Mit etwas konzentrierteren Lösungen wurde ein völlig gleichartiger Versuch durchgeführt, der qualitativ auch dasselbe Ergebnis zeitigte.

Analyse des Niederschlags:

H ₂ : p = 107 mm Hg; t = 22°; v = 265 ml;	entsprechend	1.54 mmol;
Al: 300.2 mg Al-Oxinat,	entsprechend	0.653 mmol;
Li: 31 ml 0.1n H ₂ SO ₄ ,	entsprechend	3.10 mmol;
C ₆ H ₅ : aus der Valenzdifferenz berechnet:		3.52 mmol.

Molverhältnis: Li : Al : H : C₆H₅ = 4.75 : 1 : 2.36 : 5.39.

Ergebnis: Setzt man ätherische Lösungen von Lithiumphenyl und Aluminiumwasserstoff bei Raumtemperatur unter Stickstoff im Molverhältnis der Gleichung



um, so weist der entstehende Niederschlag nicht die erwartete Zusammensetzung auf. Vielmehr enthält dieser reproduzierbar bedeutende Mengen Phenylgruppen, sowie Aluminium. Die quantitative Zusammensetzung weist nicht auf das Vorliegen einer bestimmten Verbindung, sondern auf ein Gemenge von LiH, LiPh·LiAlPh₄ und 2 LiPh·LiAlPh₄ hin.

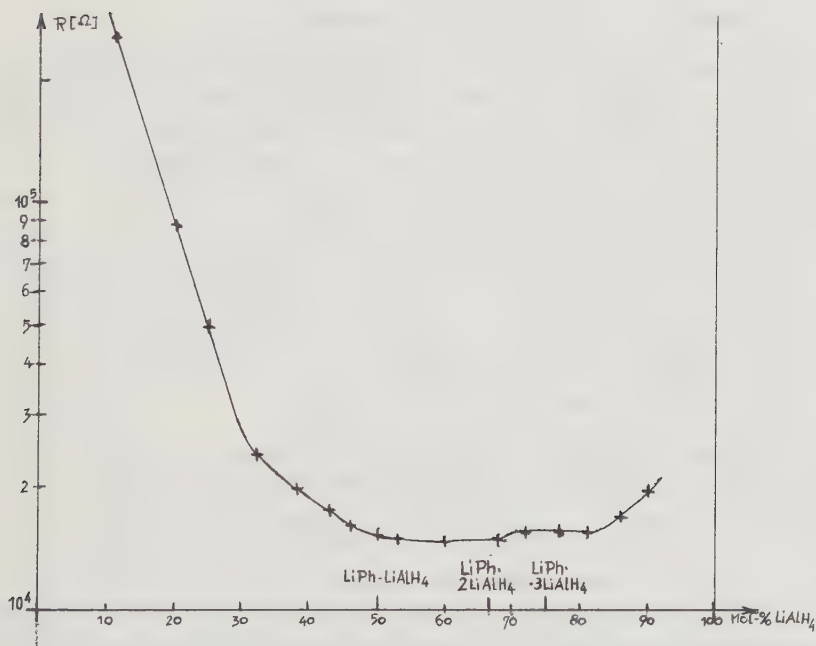
b. Das System Lithiumphenyl/Lithiumalanat

Versuch 43: Konduktometrische Titration einer Lithiumphenyllösung mit Lithiumalanat in Äther.

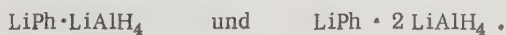
5 ml einer vorgelegten 0.5molaren Lithiumphenyllösung in Äther wurden mit 0.5molarer ätherischer Lithiumalanat-Lösung titriert und kontinuierlich der Widerstand der Lösung gemessen. Im Verlauf der Titration wurde ein Niederschlag beobachtet.

zugesetzte ml LiAlH ₄ - Lösung	Mol-% LiAlH ₄	Widerstand R · 10 ⁻⁴ Ohm	log R = -log L
0.62	11	25.70	5.41
1.25	20	8.80	4.945
1.66	25	4.95	4.695
2.36	32	2.42	4.385
3.06	38	2.00	4.300
3.77	43	1.78	4.250
4.26	46	1.62	4.210
5.00	50	1.55	4.19
5.65	53	1.51	4.18

zugesetzte ml LiAlH_4 -	Mol-% LiAlH_4	Widerstand $R \cdot 10^{-4}$ Ohm	$\log R$ $= -\log L$
7.50	60	1.495	4.175
10.6	68	1.51	4.18
12.8	72	1.58	4.20
16.8	77	1.58	4.20
21.4	81	1.58	4.20
30.7	86	1.72	4.23
45.0	90	2.00	4.30



Ergebnis: Zwischen 50 Mol-% und 70 Mol-% Lithiumalanat liegt ein ausgeprägtes Leitfähigkeitsmaximum. Das entspricht den Verbindungen



Ausserdem ist bei 75 Mol-% Lithiumalanat noch eine schwach ausgeprägte Stufe zu erkennen, die einer Verbindung



entspräche.

Versuch 44: Umsetzung von Lithiumphenyl mit Lithiumalanat

aa) Bei der Umsetzung von 2 ml einer 4.2molaren ätherischen Lösung von Lithiumphenyl mit 10.1 ml einer 0.82molaren Lithiumalanatlösung (Molverhältnis $\text{LiPh} : \text{LiAlH}_4 = 1 : 1$) trat eine heftige Reaktion ein. Es schied sich ein weisser Niederschlag aus, der mit Äther und Petroläther gewaschen wurde.

Analyse des Niederschlags:

H_2 : $p = 307 \text{ mm Hg}$; $t = 26.50$; $v = 269 \text{ ml}$; entsprechend 4.42 mmol ;
 Al : $453.6 \text{ mg Al-Oxinat}$, entsprechend 0.985 mmol ;
 Li : $38.4 \text{ ml } 0.1n \text{ H}_2\text{SO}_4$, entsprechend 3.84 mmol .

Molverhältnis: $\text{Li} : \text{Al} : \text{H} : \text{C}_6\text{H}_5^{+}) = 3.90 : 1 : 4.49 : 2.41$,

entsprechend: $\text{LiAlH}_{1.59}\text{Ph}_{2.41} + 2.9 \text{ LiH}$.

bb) Im Rahmen eines zweiten Ansatzes reagierte 1 ml einer 4.2molaren Lithiumphenyl-Lösung mit 5.95 ml einer 0.82molaren Lithiumalanat-Lösung (Molverhältnis $\text{LiPh} : \text{LiAlH}_4 = 1 : 1$) in Äther. Der hierbei entstehende Niederschlag wurde wieder mit Äther und Petroläther gewaschen und analysiert:

Analyse des Niederschlags:

H_2 : $p = 94.5 \text{ mm Hg}$; $t = 260$; $v = 905.7 \text{ ml}$; entsprechend 4.58 mmol ;
 Al : $436.0 \text{ mg Al-Oxinat}$, entsprechend 0.95 mmol ;
 Li : $35.4 \text{ ml } 0.1n \text{ H}_2\text{SO}_4$, entsprechend 3.54 mmol .

Molverhältnis: $\text{Li} : \text{Al} : \text{H} : \text{C}_6\text{H}_5^{+}) = 3.73 : 1 : 4.82 : 1.91$,

entsprechend: $\text{LiAlH}_{2.09}\text{Ph}_{1.91} + 2.73 \text{ LiH}$.

Ergebnis: Setzt man ätherische Lösungen von Lithiumphenyl und Lithiumalanat bei Raumtemperatur unter Stickstoff im Molverhältnis der Gleichung



um, so tritt eine heftige Reaktion ein. Der hierbei entstehende Niederschlag stellt jedoch nicht wie gefordert Lithiumhydrid dar, sondern enthält bedeutende Mengen Phenylgruppen sowie Aluminium. Die quantitative Zusammensetzung des Niederschlags ist schlecht reproduzierbar, tendiert jedoch zu einem Gemenge von LiH , $\text{LiAlPh}_2\text{H}_2$ und LiAlPh_3H .

^{+) siehe Seite 145.}

5. Amin-Addukte von Organoaluminiumverbindungen

a. Organoaluminiumchlorid-Aminate

Versuch 45: Umsetzung von Aluminiumäthylchlorid mit Triäthylamin.

51 mmol AlEtCl_2 wurden mit ca. 52 mmol Triäthylamin in benzolischer Lösung umgesetzt und das Reaktionsprodukt im Hochvakuum destilliert. Nach einem Vorlauf ging bei ca. 100° eine Flüssigkeit über, die bei geringer Kühlung erstarrte und bei 32° - 35° schmolz.

Analyse: Einwaage: 1524.3 mg;

C_2H_6 : p = 349 mm Hg; t = 21° ; v = 352 ml;

entsprechend 194 mg bzw. 6.68 mmol;

Cl: $(200/10) \cdot 6.55$ ml 0.1n AgNO_3 ,

entsprechend 13.10 mmol
bzw. 465 mg;

Al: $(200/15) \cdot 231.2$ mg Al-Oxinat,

entsprechend 6.715 mmol
bzw. 181 mg;

NEt_3 : Kjeldahldestillation: 64.0 ml 0.1n H_2SO_4 ,

entsprechend 648 mg bzw. 6.40 mmol.

Differenz zur Einwaage: $1524.3 - 1488$ mg = 36.3 mg bzw. 2%.

Molverhältnis: Al : Cl : C_2H_5 : NEt_3 = 1 : 1.95 : 0.995 : 0.95.

<u>Zusammensetzung:</u>	% Al	% Cl	% C_2H_5	% NEt_3
Substanz	11.9	30.5	12.7	42.5
$\text{AlCl}_2\text{Et} \cdot \text{NEt}_3$	11.8	31.1	12.7	44.5

Ergebnis: Aluminiumäthylchlorid addiert bei Raumtemperatur Triäthylamin unter Bildung der Verbindung $\text{AlEtCl}_2 \cdot \text{NEt}_3$. Diese geht im Hochvakuum bei ca. 100° über und schmilzt bei 32° - 35° .

Versuch 46: Umsetzung von Aluminiumdiäthylchlorid mit Trimethylamin.

0.53 g Aluminiumdiäthylchlorid wurden in einem Kölbchen an die Hochvakuumapparatur angeschlossen, eingefroren und unter Hochvakuum gesetzt. Aus einem Vorratskolben kondensierten wir ca. 10 mmol Trimethylamin hinzu und tauten den Kolben vorsichtig auf. Nach Abflauen der stark exothermen Reaktion wurde bei -50° das überschüssige Trimethylamin abgezogen und der Rückstand destilliert. Die Hauptmenge ging im Hochvakuum bei ca. 120° Badtemperatur über. Der Schmelzpunkt der einheitlich erscheinenden Substanz lag bei -26.5° .

Analyse: Einwaage: 533.2 mg;

Al: (200/10) · 15.1 ml 0.01n Komplexon, entsprechend 3.02 mmol,
bzw. 81.5 mg;
C₂H₆: p = 295 mm Hg; t = 18⁰; v = 352 ml; entsprechend 5.71 mmol,
bzw. 166 mg;
Cl: (200/10) · 1.8 ml 0.1n AgNO₃, entsprechend 3.6 mmol,
bzw. 128 mg;
NMe₃: Kjeldahldest.: (200/50) · 8.1 ml 0.1n H₂SO₄,
entsprechend 181 mg bzw. 3.24 mmol;
Differenz zur Einwaage: 566.5 - 533.2 = 33.3 mg bzw. 6%.

Molverhältnis: Al : C₂H₅ : Cl : NMe₃ = 1 : 1.89 : 1.19 : 1.07⁺⁾ ;

<u>Zusammensetzung:</u>	% Al	% Cl	% C ₂ H ₅	% NMe ₃
Substanz	15.3	24.0 ⁺⁾	31.2	35.8
AlEt ₂ Cl · NMe ₃	15.0	19.7	32.4	32.9

Ergebnis: Aluminiumdiäthylchlorid addiert Trimethylamin bei Raumtemperatur in exothermer Reaktion. Das entstehende Addukt AlEt₂Cl · NMe₃ schmilzt bei -26.5⁰ und kann im Hochvakuum unzersetzt destilliert werden.

Versuch 47: Umsetzung von Aluminiumdiphenylchlorid mit Trimethylamin.

Auf eine benzolische Lösung von Aluminiumdiphenylchlorid wurden in der Hochvakuumapparatur ca. 3 mmol Trimethylamin aufkondensiert und das Gemisch auf Raumtemperatur aufgetaut. Nach Entfernung der leicht flüchtigen Anteile mittels der Ölpumpe wurde der Rückstand im Hochvakuum destilliert. Es gingen zwei deutlich verschiedene Fraktionen über, deren erste bei 130⁰ Badtemperatur destillierte, während die zweite bei 175⁰-185⁰ sublimierte. Die Schmelzpunkte lagen bei 41⁰ bzw. 180⁰-190⁰.

Analyse des ersten Destillats (K_{pHV} = 130⁰; Fp = 41⁰):

Einwaage: 541.8 mg;
Al: (500/50) · 94.4 mg Al-Oxinat, entsprechend 2.05 mmol
bzw. 55.4 mg;
Cl: (500/50) · 2.12 ml 0.1n AgNO₃, entsprechend 2.12 mmol
bzw. 75.3 mg;
NMe₃: Kjeldahldestillation: (500/200) · 8.6 ml 0.1n H₂SO₄,
entsprechend 127 mg bzw. 2.15 mmol;
C₆H₅: aus der Valenzdifferenz berechnet: 310 mg bzw. 4.03 mmol;

⁺⁾ Die Abweichungen von den theoretischen Werten sind teils auf einen geringen Gehalt des Ausgangsmaterials an AlEtCl₂, teils auf zu geringe Mengen bei der Chloridtitration zurückzuführen.

Differenz zur Einwaage: $541.8 - 567.7 = -25.9$ mg bzw. 4.7%.

Molverhältnis: $\text{Al} : \text{C}_6\text{H}_5 : \text{Cl} : \text{NMe}_3 = 1 : 1.97 : 1.03 : 1.05$.

<u>Zusammensetzung:</u>	% Al	% C_6H_5	% Cl	% NMe_3
Substanz:	10.2	57.2	13.9	23.4
$\text{AlPh}_2\text{Cl} \cdot \text{NMe}_3$:	9.8	56.0	12.9	21.4

Analyse des Sublimats ($\text{Kp}_{\text{HV}} = 175^\circ - 185^\circ$; $\text{Fp} = 180^\circ - 190^\circ$):

Al: $(200/20) \cdot 29.2$ mg Al-Oxinat, entsprechend 0.635 mmol;
 Cl: $(200/30) \cdot 0.18$ ml 0.1n AgNO_3 , entsprechend 0.124 mmol^{+))}
 NMe_3 : Kjeldahldestillation: $(200/100) \cdot 3.4$ ml 0.1n H_2SO_4 ,
 entsprechend 0.68 mmol.

Molverhältnis: $\text{Al} : \text{C}_6\text{H}_5^{+) } : \text{Cl}^{+) } : \text{NMe}_3 = 1 : 2.8 : 0.2 : 1.07$.

Ergebnis: AlPh_2Cl addiert bei Raumtemperatur Trimethylamin unter Bildung der Verbindung $\text{AlPh}_2\text{Cl} \cdot \text{NMe}_3$, die sich im Hochvakuum unzersetzt destillieren lässt und bei 41° schmilzt, $\text{Kp}_{\text{HV}} = 130^\circ$.

Als Nebenprodukt konnte verunreinigtes $\text{AlPh}_3 \cdot \text{NMe}_3$ (Literaturwerte: $\text{Kp}_{\text{HV}} = 165^\circ$; $\text{Fp} = 230^\circ - 233^\circ$ bzw. 210° ¹⁵⁾) gefasst werden, das vermutlich auf einen geringen Aluminiumtriphenyl-Gehalt des Ausgangsmaterials zurückzuführen ist, da keine AlPhCl_2 -Verbindung auftritt.

Versuch 48: Umsetzung von Aluminiumdiphenylchlorid mit Triäthylamin.

Eine benzolische Lösung von 4.39 g AlPh_2Cl wurde mit 7.0 ml Triäthylamin versetzt und ca. 20 Stunden lang am Rückfluss gekocht (ca. 30 ml Lösungsvolumen). Der vom Lösungsmittel durch Abpumpen befreite Rückstand wurde anschließend im Hochvakuum destilliert. Das Destillat schmolz bei ca. 85° .

Analyse des Destillats:

Einwaage: 708.6 mg;

Al: $(200/25) \cdot 32.0$ ml 0.01n Komplexon, entsprechend 2.56 mmol
 bzw. 69.1 mg;

Cl: $(250/25) \cdot 4.08$ ml 0.1n AgNO_3 , entsprechend 145 mg bzw.
 4.08 mmol;

C_6H_5 : aus der Valenzdifferenz berechnet: 3.60 mmol
 bzw. 278mg;

NEt_3 : Kjeldahldestillation: $(250/150) \cdot 17.9$ ml 0.1n H_2SO_4 ,
 entsprechend 302 mg bzw. 2.98 mmol;

Differenz zur Einwaage: 85.5 mg bzw. 10.6% (Analysenfehler).

Molverhältnis: $\text{Al} : \text{C}_6\text{H}_5 : \text{Cl} : \text{NEt}_3 = 1 : 1.4 : 1.59 : 1.16$.

^{+))} siehe Seite 145.

^{+))} Infolge des geringen Verbrauchs an 0.1n AgNO_3 ist dieser Wert von geringerer Genauigkeit.

Zusammensetzung:	% Al	% C ₆ H ₅	% Cl	% NEt ₃
Substanz:	9.75	39.2	20.5	42.7
AlPh ₂ Cl · NEt ₃ :	8.5	48.5	11.1	31.9
AlPhCl ₂ · NEt ₃ :	9.8	27.9	25.7	36.6

Ergebnis: Setzt man AlPh₂Cl in der beschriebenen Weise bei 80° mit Triäthylamin um, so wird Triäthylamin etwa im Molverhältnis 1 : 1 addiert. Hierbei oder im Verlauf der Isolierung des Reaktionsprodukts durch Hochvakuumdestillation tritt weitgehende Disproportionierung im Sinne der Gleichung



ein. Daher konnte nur ein Gemenge der verschiedenen Amine gefasst werden.

b. Umsetzung der Amine mit Lithiumhydrid

Versuch 49: Hydrierung von AlEtCl₂ · NEt₃ mit Lithiumhydrid.

aa) Eine benzolische Lösung von AlEtCl₂ · NEt₃ wurde mit Lithiumhydrid-Suspension im Überschuss versetzt und unter Stickstoff 3 Tage lang bei Raumtemperatur gerührt. Eine klare Probe der Lösung hatte alsdann folgende Zusammensetzung:

Analyse der Lösung:

H ₂ : p = 13.5 mm Hg; t = 23°; v = 264 ml;	entsprechend	0.19 mmol;
C ₂ H ₆ : p = 93 mm Hg; t = 23°; v = 344 ml;	entsprechend	1.73 mmol;
Cl': (250/50) · 6.3 ml 0.1n AgNO ₃ ,	entsprechend	3.15 mmol;
Al: (250/25) · 18.0 ml 0.01n Komplexon,	entsprechend	1.80 mmol.

Molverhältnis: Al : C₂H₅ : Cl : H = 1 : 0.96 : 1.75 : 0.106
= 1.04 : 1 : 1.83 : 0.11.

Das Reaktionsgemisch wurde nun am Rückflusskühler gekocht. Während die Lösung nach 5 Stunden noch ziemlich viel Chlorid enthielt, war sie nach weiteren 8 Stunden chloridfrei.

Analyse der klaren Lösung:

H ₂ : p = 340 mm Hg; t = 20°; v = 918 ml;	entsprechend	17.0 mmol
C ₂ H ₆ : p = 388.5 mm Hg; t = 21.5°; v = 354.3 ml;		
	entsprechend	7.48 mmol;
Al: (500/25) · 39.5 ml 0.01n Komplexon,	entsprechend	7.90 mmol;
NEt ₃ : (500/200) · 24.2 ml 0.1n H ₂ SO ₄ (bei Kjeldahldestillation),		
	entsprechend	6.05 mmol.

Molverhältnis: Al : C₂H₅ : H : NEt₃ = 1 : 0.95 : 2.15 : 0.77.

bb) Im Rahmen eines zweiten Ansatzes wurde eine benzolische Lösung von $\text{AlEtCl}_2 \cdot \text{NEt}_3$ mit 20 ml Lithiumhydridsuspension unter Stickstoff refluxiert. Da die Lösung nach 2 Tagen noch Chlorid enthielt setzten wir weitere 12 ml Suspension zu und kochten bis zur Chloridfreiheit weiter.

Analyse der klaren Lösung:

H_2 : $p = 206 \text{ mm Hg}$; $t = 25^\circ$; $v = 271 \text{ ml}$; entsprechend 3.0 mmol ;
 Al : $(250/50) \cdot 31.6 \text{ ml } 0.01\text{n Komplexon}$, entsprechend 1.58 mmol ;
 NEt_3 : Kjeldahldestillation: $(250/150) \cdot 5.5 \text{ ml } 0.1\text{n H}_2\text{SO}_4$,
 entsprechend 0.92 mmol .

Molverhältnis: $\text{Al} : \text{C}_2\text{H}_5^{+)} : \text{H} : \text{NEt}_3 = 1 : 1.1 : 1.90 : 0.58$.

Das Hauptteil der Lösung wurde mittels Ölpumpendestillation von flüchtigen Substanzen und Lösungsmittel bei Raumtemperatur befreit. Ein Versuch, den Rückstand im Hochvakuum bei ca. 40° - 50° Badtemperatur zu destillieren, lieferte in den vorgeschalteten Fällen nur Benzol sowie Triäthylamin. Der Rückstand wurde auf seine Zusammensetzung untersucht:

Analyse des Rückstands:

H_2 : $p = 226 \text{ mm Hg}$; $t = 25^\circ$; $v = 919.2 \text{ ml}$; entsprechend 11.2 mmol ;
 Al : $(250/5) \cdot 16.2 \text{ ml } 0.01\text{n Komplexon}$, entsprechend 8.1 mmol ;
 C_2H_6 : $p = 526 \text{ mm Hg}$; $t = 21^\circ$; $v = 359 \text{ ml}$; entsprechend 10.3 mmol .

Molverhältnis: $\text{Al} : \text{C}_2\text{H}_5 : \text{H} = 1 : 1.27 : 1.39$.

Ergebnis: $\text{AlEtCl}_2 \cdot \text{NEt}_3$ setzt sich bei Raumtemperatur nur unvollständig mit Lithiumhydrid in benzolischer Lösung um. Bei 80° gelingt es jedoch, nach längerer Zeit eine quantitative Umsetzung zu erzielen, die primär im Sinne der Gleichung



verläuft. Im Verlauf der Reaktion wird jedoch ein Teil des Triäthylamins abgespalten, ohne dass hierdurch stärkere Zersetzung des AlEtH_2 eintritt. Erst bei Entfernung des Lösungsmittels ist eine Disproportionierung und Zersetzung des Rückstands bei ca. 50° zu beobachten, die jedoch nicht zu flüchtigen Aminen des Aluminiumwasserstoffs führt.

Versuch 50: Hydrierung von $\text{AlEt}_2\text{Cl} \cdot \text{NMe}_3$ mit Lithiumhydrid.

$\text{AlEt}_2\text{Cl} \cdot \text{NMe}_3$ aus Versuch 46 wurde in 25 ml Benzol gelöst, mit 20 ml 5.4molarer Lithiumhydrid-Suspension versetzt und unter Stickstoff am Rückfluss gekocht. Nach ca. 12 Stunden war die vom grau gefärbten Rückstand abgetrennte Lösung chloridfrei und wurde untersucht:

^{+) siehe Seite 145.}

Analyse der Lösung:

aa) H_2 : $p = 43 \text{ mm Hg}$; $t = 20^0$; $v = 266 \text{ ml}$; entsprechend 0.625 mmol ;
 C_2H_6 : $p = 174 \text{ mm Hg}$; $t = 21^0$; $v = 348 \text{ ml}$; entsprechend 3.29 mmol ;
 Al : $(200/25) \cdot 84.6 \text{ mg Al-Oxinat}$, entsprechend 1.49 mmol ;
 NMe_3 : Kjeldahldestillation: $(200/50) \cdot 3.45 \text{ ml } 0.1n \text{ H}_2\text{SO}_4$,
 entsprechend 1.38 mmol .

Molverhältnis: $Al : C_2H_5 : H : NMe_3 = 1 : 2.21 : 0.42 : 0.93$.
 (Der Überschuss an Aluminium konnte nicht geklärt werden.)

bb) Eine 2. Probe enthielt:

H_2 : $p = 120 \text{ mm Hg}$; $t = 20^0$; $v = 268.5 \text{ ml}$; entsprechend 1.76 mmol ;
 C_2H_6 : $p = 397.0 \text{ mm Hg}$; $t = 20^0$; $v = 355.6 \text{ ml}$; entsprechend 7.70 mmol ;
 Al : $(200/25) \cdot 43.5 \text{ ml } 0.01n \text{ Komplexon}$, entsprechend 3.48 mmol .

Molverhältnis: $Al : C_2H_5 : H = 1 : 2.21 : 0.51$.

(Der Überschuss an Aluminium konnte nicht geklärt werden.)

Ergebnis: Die Umsetzung

ist zwar in Benzol bei 80^0 quantitativ durchführbar, doch tritt gleichzeitig teilweise Disproportionierung und Pyrolyse zu $AlEt_3 \cdot NMe_3$, Al und H_2 ein. Grössere Verluste an Trimethylamin waren nicht zu beobachten.

c. Umsetzung von Organoaluminiumhydriden mit AminenVersuch 51: Umsetzung von Diphenylalan mit Trimethylamin.

Auf eine Probe Diphenylalan (aus Versuch 20) wurden in der Hochvakuumapparatur 216 ml Trimethylamin aufkondensiert. Nach zweistündiger Reaktion bei -20^0 wurde der Überschuss bei -15^0 (zuletzt bei 0^0) wieder abgezogen und zurückgemessen: 192.3 ml .

Eingesetzt: $1.09 \text{ mmol } AlPh_2H$.

Verbraucht: $1.06 \text{ mmol } NMe_3$.

Molverhältnis: $AlPh_2H : NMe_3 = 1 : 0.973$.

Die resultierenden farblosen Kristalle schmolzen bei 160^0 - 165^0 unter teilweiser Zersetzung in Wasserstoff und einen Aluminiumspiegel. Der Rückstand enthielt noch Hydrid. Eine Sublimation war nicht wahrnehmbar (kein $AlH_3 \cdot 2 NMe_3$!). Schon ab 100^0 nahm langsam der Druck im Reaktionsgefäß zu, was auf Trimethylamin-Abspaltung zurückzuführen ist, denn bei Abkühlung auf -180^0 konnte das entstandene Gas quantitativ ausgefroren werden.

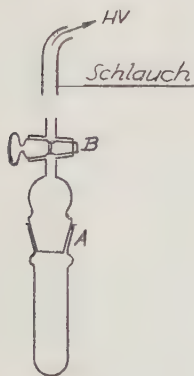
Ergebnis: Diphenylalan addiert bei -20° Trimethylamin unter Bildung der Verbindung $\text{AlPh}_2\text{H}\cdot\text{NMe}_3$. Diese schmilzt bei 160° - 165° unter teilweiser Zersetzung in Aluminium und Wasserstoff. Die Verbindung spaltet bei über 100° teilweise Trimethylamin ab.

6. Allgemeine Versuchsführung und Analysenmethoden

a. Handhabung der Substanzen

Wie allgemein bekannt ist, sind Organoaluminiumverbindungen nicht nur empfindlich gegen Feuchtigkeit sondern auch gegen Sauerstoff. Handhabung und Einwiegen der Substanzen mussten daher entweder im Vakuum oder unter Stickstoff vorgenommen werden ⁺⁾.

α) Zur Wägung verwendeten wir mehrere Methoden:



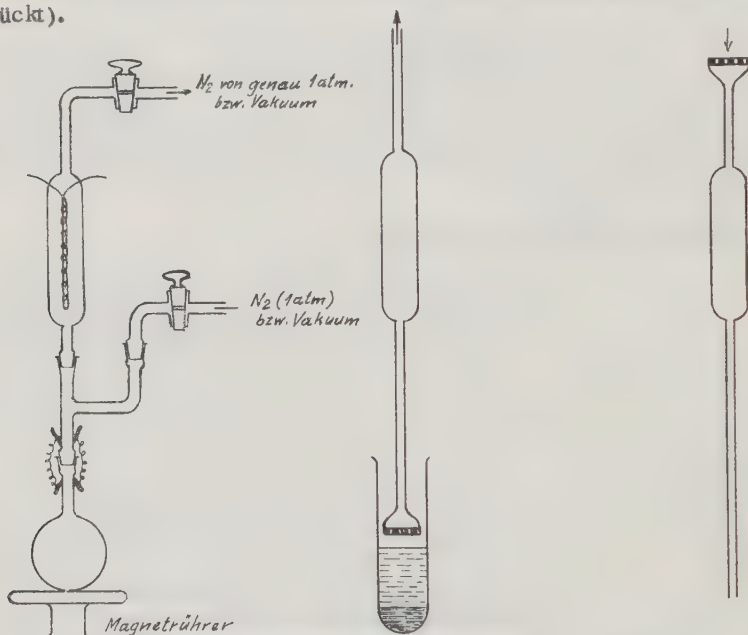
1) Eine Lösung der Substanz wurde durch Schliff A in ein leer (mit Stickstoff gefüllt) gewogenes Gefäß (siehe nebenstehende Zeichnung) gebracht und über Hahn B mittels eines Schlauches das Lösungsmittel an der Hochvakuumpumpe abgezogen. Anschließend wurde das wieder mit Stickstoff gefüllte Gefäß (bei geschlossenem Hahn B) erneut gewogen.

2) Die Substanz wurde wie auf Seite 66 beschrieben in Ampullen gefüllt. Da es sich jedoch um relativ dickwandige Ampullen handelte, konnten diese nicht innerhalb eines Reaktionsgefäßes zerstört werden. Wir ritzten daher die Ampulle an, wogen sie und sprengten sie vorsichtig mittels eines glühenden Glasstabes direkt über dem Reaktionsgefäß unter einer Stickstoffdusche ab, so dass wir ohne Verluste an Glas 2 glatte Teile erhielten. Diese wurden sofort ins Reaktionsgefäß gebracht und konnten später gereinigt und gewogen werden.

β) Die Hydrierungen wurden meist in 100-ml-Kölbchen nachstehender Art vorgenommen, die durch mehrmaliges Evakuieren und Füllen reinen Stickstoff enthielten. Während der Entnahme oder Einfüllung der Reaktionspartner konnte im Stickstoffgegenstrom gearbeitet werden. Ein Rückflusskühler wurde natürlich nur angebracht, falls bei erhöhter Temperatur gearbeitet werden sollte.

⁺⁾ Stickstoff aus Stahlflaschen wurde bei ca. 200° über fein verteiltes Kupfer geleitet und durch konz. Schwefelsäure getrocknet.

Zur Trennung von Lösung und Niederschlag pipettierten wir meist eine Probe in ein verschliessbares Glasgefäss von geeigneten Abmessungen und klärten die Lösung an der Zentrifuge. Die klare Lösung wurde durch vorsichtiges Pipettieren entnommen. Soweit sich hierbei keine vollständige Trennung erzielen liess, entnahmen wir die nur mehr schwach trübe Lösung mittels einer Pipette, die eine kleine Glasfritte trug und aus der die klare Lösung unter Umkehren wieder ausfliessen konnte (evtl. wurde mittels eines Gummibällchens durch die Fritte nachgedrückt).



Reaktionsgefäss

Pipettieren trüber Lösungen

Die verwendete Lithiumhydrid-Suspension wurde durch Vermahlen unter dem betreffenden Lösungsmittel in einer Kugelmühle hergestellt.

γ) Molekulargewichtsbestimmungen wurden in den üblichen Apparaturen unter Stickstoff ausgeführt. Um konstanten Druck zu gewährleisten, brachten wir in der Stickstoffzuleitung eine verschliessbare Verzweigung an, durch die ein schwacher Stickstoffstrom ständig in die Atmosphäre geleitet wurde.

b. Hydrolyse

Alle in Frage kommenden Verbindungen erleiden durch Wasser quantitative Hydrolyse zu Alkalihydroxyd, Salzsäure, Aluminiumhydroxyd, Kohlenwasserstoff, Amin und Äther, soweit diese Komponenten in der Verbindung vorliegen. Noch schneller vollzieht sich die Hydrolyse unter Verwendung eines Überschusses (eventuell abgemessen) verdünnter Schwefelsäure.

Zur Ausführung der Zersetzung brachten wir die zu analysierende Substanz (bzw. deren Lösung) in ein Schliffkölbchen, das an die Hochvakuumapparatur angeschlossen wurde. Nach Ausfrieren der Substanz bei -180° und Anlegen des Hochvakuums wurde das System abgeschlossen. Durch einen Hahn wurde nun Wasser (bzw. verd. Schwefelsäure) in das Zersetzungsgefäß getropft. Nach Auftauen der Hydrolyse-Mischung erfolgte eine glatte Zersetzung der Substanz unter Entwicklung der entsprechenden Reaktionsprodukte, deren Bestimmung im einzelnen wie folgt vorgenommen wurde.

c. Bestimmung der entstandenen Gase

Aluminiumhydride entwickeln bei der Hydrolyse pro Grammatom H ein Mol Wasserstoff:



Analog bilden sich aus aluminiumorganischen Verbindungen Kohlenwasserstoffe:



Im Rahmen der vorliegenden Arbeit kamen hier H_2 , C_2H_6 und C_6H_6 als Reaktionsprodukte in Betracht.

Wasserstoff wird durch flüssige Luft nicht ausgefroren und konnte daher als einziges Gas in reiner Form mittels der Hochvakuum-Quecksilberpumpe von den Hydrolyseprodukten abgezogen und getöplert werden.

Äthan wurde nach Entfernung des Wasserstoffs bestimmt. Zur Trennung von anderen Hydrolyseprodukten diente eine fraktionierte Destillation im Hochvakuum bei -110° , wobei sämtliche anderen Verbindungen zurückgehalten werden, während Äthan in ein Gefäß von bekanntem Volumen überkondensiert werden konnte. Ein angeschlossenes Manometer erlaubte nach dem Auftauen auf Raumtemperatur den Druck zu bestimmen.

d. Bestimmung der Amine

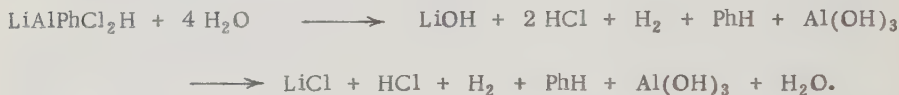
Das angesäuerte Hydrolysat enthält die Amine, die aus Addukten nach



entstehen, in Form ihrer Salze. Zur Bestimmung wurde ein aliquoter Teil des (evtl. durch Kochen mit verd. Schwefelsäure geklärten und kalt filtrierten) Hydrolysats nach Kjeldahl mit Natronlauge gekocht. Das freie Amin wurde quantitativ in eine bekannte Menge vorgelegter 0.1n Schwefelsäure übergetrieben und gegen Bromphenolblau zurücktitriert.

e. Bestimmung von Lithium, Chlor und Aluminium

Aus den in Frage kommenden Verbindungen entsteht bei der Hydrolyse LiOH, HCl und Al(OH)₃; z.B.:



Zur Chlorbestimmung wurde ein aliquoter Teil des Hydrolysats mit 0.1n AgNO₃ nach Volhard titriert.

Zur Alkalibestimmung wurde das Hydrolysat (evtl. unter Berücksichtigung bei der Hydrolyse zugesetzter Schwefelsäure) alkalimetrisch⁺⁾ gegen Phenolphthalein titriert. Das Alkali errechnet sich dann im Sinne von:

$$\begin{aligned} \text{mmol Li} &= \text{mmol Cl} + \text{mmol } 0.1\text{n H}_2\text{SO}_4 \quad \text{bzw.} \\ &= \text{mmol Cl} - \text{mmol } 0.1\text{n NaOH}. \end{aligned}$$

Zur Aluminiumbestimmung wurde ein aliquoter Teil des (evtl. durch Kochen mit Säure geklärten und kalt filtrierten) Hydrolysats (Vorsicht vor Fehlern in der Chloridbestimmung durch Verkochen von HCl) verwendet. Drei verschiedene Methoden wurden angewendet:

aa) Als schnellste Methode diente die Titration mit Komplexon. Die klare, kalte Lösung wurde mit 1 bis 2 ml Überschuss einer 0.01n Komplexonlösung versetzt. Nach Zugabe von etwas Ammonchlorid stellten wir mittels verdünntem Ammoniak genau auf einen p_H-Wert von 7 bis 8 ein und fügten ca. 3 Tropfen 2n Ammoniak im Überschuss zu. Nach Zugabe von einer Spatelspitze eines NaCl-Erio-T-Gemisches (200 : 1) wurde sofort und möglichst schnell mit 0.01n ZnSO₄ bis zum Umschlag des rein blauen Farbtons nach einer rötlichen Farbe zurücktitriert. Die Erkennung des Endpunkts erfordert Übung. Auch ist die Methode

⁺⁾ Diese Titration muss heiss ausgeführt werden, da der Umschlag sonst (wohl infolge Aluminatbildung) völlig unscharf ist. Auch dann ist sie noch ungenau, so dass mit maximal etwa 10% Fehler zu rechnen ist.

ziemlich ungenau, und wir stellten in Extremfällen bis zu fast 10% Fehler fest. Üblicherweise bewegt sich dieser jedoch innerhalb 3%.

bb) Die genaueste Bestimmung ist die Wägung als Aluminium-Oxinat. Die saure Lösung wird pro mg zu erwartendes Aluminium mit ca. 20 mg gelösten Oxins⁺⁾ versetzt, auf 90° erhitzt und die 150 ml bis 400 ml betragende Lösung mit verdünntem Ammoniak gefällt, bis deutlicher Geruch nach NH₃ auftritt. Als dann lässt man auf dem Wasserbad bis zur völligen Zusammenballung des Niederschlags absitzen (die überstehende Lösung muss durch überschüssiges Oxin gelb gefärbt sein!), filtriert heiss durch einen A2-Tiegel und wäscht mit heissem Wasser gründlich aus. Das Aluminiumoxinat wird bei 110° 2 Stunden lang getrocknet und nach dem Erkalten gewogen. 1 mg Al-Oxinat entspricht 0.05871 mg Al. In Test-Versuchen stellten wir einen Maximalfehler von 1% fest, während sich der Durchschnittsfehler auf 2‰ belief. Leider benötigt diese Bestimmung etwas längere Zeit.

cc) In jeder Hinsicht eine Mittelstellung nimmt die Titration des nach bb) gefällten und abfiltrierten Al-Oxinats mit KBrO₃-Lösung ein. Hierzu wird der ausgewaschene Niederschlag in warmer 2n HCl gelöst, mit Wasser aufs Doppelte aufgefüllt und nach dem Erkalten mit 0.1n KBrO₃ titriert. Gegen Ende der Titration setzt man nach Zugabe von je 5 ml KBrO₃-Lösung einen Tropfen Methylorange zu. Ein Überschuss KBrO₃ entfärbt diesen Indikator rasch. Ist ein Überschuss von KBrO₃ festgestellt, so gibt man 1 g KJ zu und titriert das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat (Stärkeindikator!) zurück. 1 ml 0.1n KBrO₃ entspricht 0.2248 mg Al.

f. Bestimmung weiterer Bestandteile und Kontrolle der Ergebnisse

Nach Bestimmung aller übrigen Verbindungspartner kann man den letzten auch anhand der „Valenzdifferenz“ berechnen. Diese Bestimmung wurde insbesondere für die Ermittlung von Phenylgruppen gewählt. Diese errechnen sich anhand der Wertigkeiten von Aluminium, Alkali, Wasserstoff und Chlor gemäss:

$$\begin{aligned} \text{mmol C}_6\text{H}_5 &= 3 \times (\text{mmol Al}) + \text{mmol Alkali} \\ &\quad - \text{mmol H}' - \text{mmol Cl}' . \end{aligned}$$

(Als Fehlerquellen gehen natürlich einerseits sämtliche Bestimmungsfehler des Al, Alkali, H' und Cl' ein, andererseits dürfen keine weiteren Verbindungspartner, wie eingeschleppte Hydroxylgruppen, vorhanden sein).

Hat man auf vorstehende Weise sämtliche Bestandteile bestimmt, so kann man auf Grund der Molekulargewichte der ermittelten Verbindungspartner deren Gesamtgewicht errechnen. Dieses muss übereinstimmen mit der Einwaage. Eine Differenz stellt entweder einen Analysenfehler dar, oder, falls es sich um grössere Beträge handelt, einen weiteren Verbindungsbestandteil wie Solvat-Äther und dgl.

^{+) Oxin löst sich glatt und mit praktisch unbegrenzter Haltbarkeit in verdünnter Salzsäure.}

C. Zusammenfassung

I. Über die Umsetzung von Hydroxylamin mit Diboran

1. Umsetzung von Trimethylhydroxylamin mit Diboran

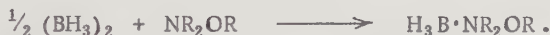
a) Trimethylhydroxylamin wurde unter geringfügiger Modifikation (Versuch 1) der üblichen Vorschrift⁴⁾ dargestellt. Seine Eigenschaften decken sich mit den aus der Literatur bekannten Angaben. Folgende Eigenschaften wurden erstmals ermittelt (Versuch 2):

Fp: -97°/-94.5° ,

Molgewicht im Dampfzustand bei Raumtemperatur: 75.6
(Formelgewicht 75.1),

Dampfdruckgleichung: $\log p = 8.0937 - 1568.2/T$.

b) Das Addukt $H_3B \cdot NR_2OR$ bildet sich bei der Umsetzung von Trimethylhydroxylamin mit überschüssigem Diboran zwischen -97° und -15° gemäss der Gleichung



Es schmilzt bei -17°, kann bei Raumtemperatur unzersetzt im Vakuum destilliert werden (Dampfdruck bei 13.3° ca. 11 mm Hg) und ist mit Wasser nicht, mit Alkohol dagegen leicht mischbar. Die Dichte ist kleiner als 1. (Versuche 4 und 6).

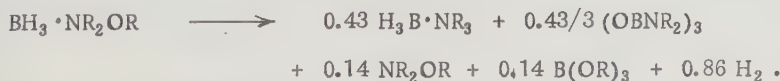
Die bei Raumtemperatur unvollständige Hydrolyse erfolgt bei 140° mit verdünnter Salzsäure quantitativ im Sinne der Gleichung



(Versuch 3).

c) Erwärmt man das Addukt über 50°, so tritt Pyrolyse ein (Versuche 5 und 6).

Diese verläuft bei 70° bis 80° innerhalb einiger Tage (siehe Seite 9 u. 13) im Sinne der Gleichung

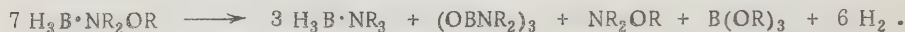
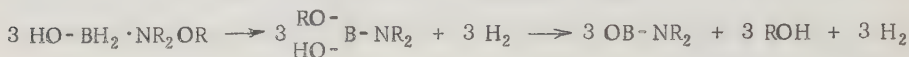


Die Reaktionsprodukte konnten durch fraktionierte Destillation im Hochvakuum getrennt und identifiziert werden. Auch quantitativ ist Übereinstimmung im Rahmen der experimentellen Genauigkeit gegeben^{†)}.

^{†)} Diese Befunde stehen im Widerspruch zu der von R. W. PARRY u. Mitarbeitern^{2,8)} nach Abschluss dieser Arbeit mitgeteilten hypothetischen Pyrolysegleichung



Dieses Erscheinungsbild der Pyrolyse steht im Einklang mit dem Reaktionsschema



Führt man die Pyrolyse ohne besondere Vorsicht durch rasche Erwärmung auf 100° durch, so kann explosive Zersetzung des Addukts eintreten, die völlig andersartig verläuft. Unter anderem bilden sich dabei Wasserstoff, Methan und braune, borhaltige Substanzen, die in organischen Lösungsmitteln unlöslich sind und bei denen es sich wahrscheinlich um Bor, Bornitride oder ähnliche Verbindungen handelt (Versuch 7) ^{†)}.

d) Auf Grund dieser Pyrolyse-Ergebnisse ist zu erwarten, dass die Diboran-Addukte sämtlicher O-Methylhydroxylaminderivate oberhalb 50° im Sinne einer Aminomethylierung das entsprechende Methylamin bilden: Aus NR_2OCH_3 wird NR_2CH_3 (R = Alkyl oder Wasserstoff). Daneben erfolgt eine Reduktion der Methoxygruppe zum Amin (aus NR_2OCH_3 wird NR_2H) unter Übergang der Methoxygruppe ans Bor. Hierbei tritt auch die übliche Wasserstoffabspaltung zwischen Bor und Stickstoff auf.

2. Umsetzung von N,N-Diäthylhydroxylamin mit Diboran

a) N,N-Diäthylhydroxylamin stellt eine bei -5.7°/-5.5° schmelzende, farblose Substanz dar. Der Dampfdruck folgt der Gleichung: $\log p = 9.2483 - 2570/T$ (Versuch 8). Die Lösung des Hydrochlorids in verdünnter Salzsäure ist bis 120° stabil, zersetzt sich jedoch bei 140° langsam unter Bildung von Diäthylamin und dunkel gefärbten Produkten (Versuch 16/bb).

Die freie Base kann mit Pottasche getrocknet werden. Von Ätzkali wird sie weitgehend absorbiert.

In neutraler Lösung kann N,N-Diäthylhydroxylamin mit Jod-Jodkalium-Lösung titriert werden (Versuch 9).

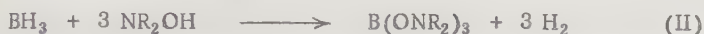
^{†)} R.W. PARRY u. Mitarbeiter ²⁸⁾ beobachteten diese Erscheinung nicht, teilen jedoch gleichartige Pyrolyseergebnisse im Falle des Addukts $\text{H}_3\text{B} \cdot \text{NRH} - \text{OR}$ mit.

b) Die Umsetzung von N,N-Diäthylhydroxylamin mit Diboran verläuft nicht einheitlich.

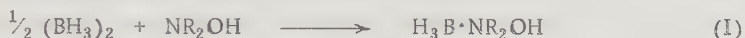
Bei -105^0 bis -40^0 tritt Umsetzung von N,N-Diäthylhydroxylamin mit überschüssigem Diboran im Molverhältnis



ein. Erwärmt man das Reaktionsprodukt, so erfolgt oberhalb -30^0 stärkere Wasserstoffentwicklung, die durch die Nebenreaktion

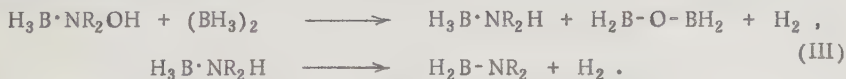


bedingt ist. Die Primärreaktion



erfolgt dagegen ohne Wasserstoffentwicklung. Beide Reaktionsprodukte können durch fraktionierte Hochvakuumdestillation getrennt werden, wobei $\text{B}(\text{ONR}_2)_3$ rein anfällt, das Addukt $\text{H}_3\text{B} \cdot \text{NR}_2\text{OH}$ dagegen noch durch überschüssiges N,N-Diäthylhydroxylamin verunreinigt ist (Versuche 10; 13 bis 16).

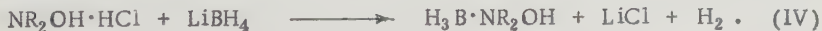
Nimmt man die Umsetzung bei höherer Temperatur vor, so tritt mehr Diboran in Reaktion. Der bei Erwärmung des Reaktionsprodukts bzw. im Verlauf der Umsetzung entwickelte Wasserstoff kann nicht mehr durch Gleichung (II) allein erklärt werden. Vermutlich tritt daneben Reduktion des NR_2OH -Moleküls zu Diäthylamin auf unter Bildung polymerer B-O-B -Verbindungen, etwa im Sinne des Schemas



Die Verbindung $(\text{H}_2\text{B-NR}_2)_2$ konnte gefasst werden (Versuche 10; 11; 13).

In Äther gelingt es schon bei -80^0 , stöchiometrische Mengen N,N-Diäthylhydroxylamin und Diboran im Sinne von (I) zur Reaktion zu bringen. Die Wasserstoffentwicklung ist, auch bei anschliessender Erwärmung auf Raumtemperatur, gering, die Ausbeute an dem Addukt $\text{H}_3\text{B} \cdot \text{NR}_2\text{OH}$ besonders günstig (Versuche 12, 17).

c) Eine ätherische Suspension von N,N-Diäthylhydroxylaminhydrochlorid setzt sich bei Raumtemperatur mit einem Unterschuss Lithiumboranat um im Sinne der Gleichung



Das Addukt kann durch fraktionierte Hochvakuumdestillation der filtrierten Lösung rein gewonnen werden (Versuch 18).

d) Die Verbindung $B(ONR_2)_3$ entsteht gemäss (II) bei der Umsetzung von NR_2OH mit B_2H_6 . Sie stellt farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 103^0 dar, die im Hochvakuum zwischen 50^0 und 70^0 sublimieren.

Die Hydrolyse mit verdünnter Salzsäure erfolgt bei Raumtemperatur langsam, bei 120^0 dagegen quantitativ im Sinne der Gleichung

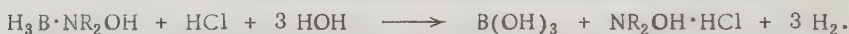


(Versuch 16).

In Benzol liegt die Verbindung bei 5^0 monomer gelöst vor (Versuch 24).

e) Das reine Addukt $H_3B \cdot NR_2OH$ wird am besten gemäss (I) in Äther bei -80^0 oder gemäss (IV) gewonnen und durch fraktionierte Destillation im Hochvakuum gereinigt. Es stellt eine farblose Flüssigkeit dar, die im Hochvakuum zwischen -10^0 und 0^0 flüchtig ist. Fp = $-24^0 / -22^0$; Dichte: 0.85 g/ml. Bei 41^0 beträgt der Dampfdruck ca. 10 mm Hg (Versuche 16; 17).

In Benzol liegt es bei 5^0 monomer gelöst vor (Versuch 23). Hydrolyse erfolgt mit verdünnter Salzsäure bei Raumtemperatur langsam, bei 120^0 dagegen quantitativ im Sinne der Gleichung



f) Das Addukt $H_3B \cdot NR_2OH$ zersetzt sich bei Raumtemperatur merklich erst nach Tagen. Bei 65^0 erfolgt stärkere Wasserstoffentwicklung, oberhalb 75^0 verläuft die Pyrolyse stürmisch (Versuch 21) bzw. explosiv (Versuch 22). Die Gleichung



wird nur teilweise verifiziert. In erster Linie erfolgt (Versuche 19-21) eine Reduktion des NR_2OH -Moleküls zu Amin unter Entwicklung von Wasserstoff, dessen Menge Gleichung (V) um 10-30% übersteigt (Versuch 20). Die Hochvakuumdestillation des Pyrolyseprodukts liefert mehrere Fraktionen, von denen die leicht flüchtigen Anteile viel Amin enthalten, während aus den schwerst flüchtigen Anteilen die Verbindung $(H_2B-O-NR_2)_2$ isoliert werden konnte (Versuche 20; 21).

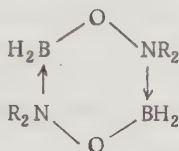
g) Die Verbindung $(H_2B-O-NR_2)_2$ bildet sich gemäss Gleichung (V) in einer Ausbeute von 18% bei der Pyrolyse des reinen Addukts $H_3B \cdot NR_2OH$. Sie kann aus Petroläther umkristallisiert werden (Versuch 21).

Fp: $69^0 / 70^0$; die farblosen Kristalle sublimieren im Hochvakuum zwischen 50^0 und 70^0 .

Hydrolyse erfolgt mit verdünnter Salzsäure bei 120⁰ quantitativ im Sinne der Gleichung



In Benzol liegt die Substanz bei 5⁰ dimer gelöst (Versuch 25) vor. Demnach hat sie die Formel

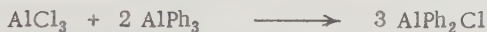


und ist mit dem entsprechenden Dioxan-Derivat isoster.

II. Über Organoaluminiumhydride

1. Phenylaluminiumchloride

a) Diphenylaluminiumchlorid kann gemäss der Gleichung



bei 200⁰ durch Zusammenschmelzen der Komponenten unter Stickstoff dargestellt werden. Die Isolierung erfolgt durch vorsichtige Hochvakuumdestillation und Kristallisation aus Benzol (Versuch 4).

Reines Diphenylaluminiumchlorid stellt farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 146⁰-147.5⁰ dar, die im Hochvakuum bei 200⁰-230⁰ destillieren.

b) Die beiden Phenylaluminiumchloride AlPhCl_2 und AlPh_2Cl unterliegen bei Erhitzung leicht einer Disproportionierung (Versuche 2, 3, 5) im Sinne von



In Benzol liegen sie dimer vor (Versuche 9 u. 10). Durch O₂ werden sie oxydiert.

c) Im Gegensatz zu den bisherigen Literaturangaben gelang es, Aluminiumtriphenyl durch Hochvakuumdestillation zu reinigen (Versuch 6). Die Verbindung sublimiert bei ca. 210⁰. Der Schmelzpunkt liegt bei 235⁰.

d) Beide Aluminiumphenylchloride bilden bei Raumtemperatur definierte Monoätherate (Versuche 7 u. 8).

$\text{AlPhCl}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$: Fp: ca. $-71^\circ / -63^\circ$; Zers.P.: 195° .

In Benzol monomer (Versuch 11).

$\text{AlPh}_2\text{Cl} \cdot \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$: Fp: ca. $44^\circ / 50^\circ$.

2. Umsetzung von Organoaluminiumchloriden mit Alkalihydriden in Äther

Beide Phenylaluminiumchloride setzen sich in Äther bei Raumtemperatur in Analogie zu der bekannten Darstellung von Lithiumalanat aus AlCl_3 und LiH glatt mit Lithiumhydrid um (Versuche 12, 14):



Während die Addition



in Äther ebenfalls glatt verläuft (Versuch 13), erfolgt die Umsetzung von Aluminiumtriphenyl mit Lithiumhydrid (Versuch 16) nur äusserst langsam im Sinne von:



Sämtliche genannten Additionskomplexe sind ätherlöslich. $\text{LiAlPh}_2\text{H}_2$ liegt in Äther bei 34° monomer gelöst vor (Versuch 15).

3. Umsetzung von Organoaluminiumchloriden mit Alkalihydriden in Benzol oder Petroläther

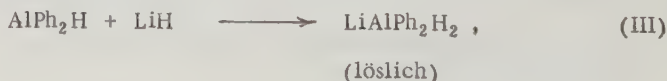
a) Aluminiumtriphenyl reagiert bei Raumtemperatur nur äusserst langsam, bei 80° etwas schneller mit Lithiumhydrid unter Bildung eines in Benzol schwer löslichen Additionskomplexes (Versuche 17 u. 18)



b) Aluminiumdiphenylchlorid setzt sich bei Raumtemperatur innerhalb einiger Tage, bei 80° innerhalb weniger Stunden in Benzol mit Lithiumhydrid quantitativ um (Versuche 19, 20, 21). Mit Natriumhydrid erfolgt keine Reaktion (Versuch 22). Es bildet sich primär Diphenylalan, das bei vorsichtigem Arbeiten gefasst werden kann:



Die Sekundärreaktion



sowie die Nebenreaktionen

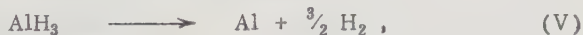


lassen sich, insbesondere bei 80° , kaum vermeiden. Während bei Raumtemperatur die Reaktionen (IV) bis (VI) und (I) eventuell völlig unterdrückt werden können, vollzieht sich meist wenigstens teilweise Reaktion (III). Reaktion (IV) läuft bei Temperaturen zwischen 20° und 80° in schlecht kontrollierbarem Umfang ab, während sich Reaktion (V) quantitativ und (I) weitgehend vollziehen. Umsetzung (VI) bleibt stets untergeordnet.

Benzolische Lösungen von $\text{LiAlPh}_2\text{H}_2$ und AlPh_2Cl setzen sich nicht unter Abscheidung von Lithiumchlorid um.

Diphenylalan stellt farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 80° - 82° dar. In Benzol, Toluol, Äther und Tetrahydrofuran ist es leicht löslich (Versuch 20/aa).

c) Monophenylaluminiumchlorid setzt sich in Benzol bei 70° unvollständig (Versuch 23), bei Raumtemperatur innerhalb 1.5 bis 2 Tagen (Versuch 24), bei 80° innerhalb weniger Stunden (Versuch 25) quantitativ mit Lithiumhydrid um. Wie im Falle des Diphenylaluminiumchlorids wird die Primärreaktion von einer Fülle Sekundär- und Nebenreaktionen begleitet:

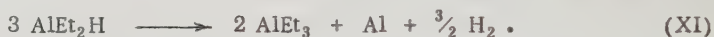


In Benzol verläuft bei Raumtemperatur Reaktion (VII) etwas schneller, (VIII) noch quantitativ, jedoch langsam. Reaktion (IX), (III) und (V) verlaufen teilweise, (IV) und (I) konnten nicht beobachtet werden. Bei 80° laufen dagegen sämtliche Stufen innerhalb weniger Stunden (mit Ausnahme von Reaktion (III)) quantitativ ab.

In Petroläther läuft Stufe (VII) bei Raumtemperatur (Versuch 26) innerhalb 3 Tagen quantitativ ab. Infolge Unlöslichkeit der Verbindung AlPhClH vollziehen sich Reaktion (VIII) und (IX), sowie (III) in abnehmendem Umfang äusserst langsam. Bei 95^0 verlaufen die Umsetzungen (VII), (VIII), (IX), (V) und (IV) quantitativ, während ausser (III) auch (I) infolge Unlöslichkeit von AlPh_3 unterbleibt (Versuch 27).

Demgemäss können reine Substanzen infolge von Nebenreaktionen bzw. mangels Trennverfahren von LiH und LiCl nicht isoliert werden. AlPhH_2 ist in Benzol und Petroläther unlöslich und bildet daher keine Komplexe mit Lithiumhydrid.

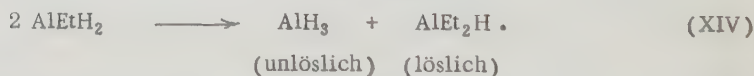
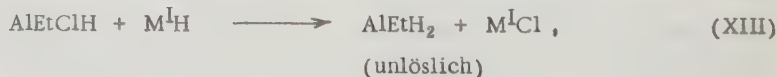
d) Aluminiumdiäthylchlorid setzt sich in Benzol (Versuch 28) oder Petroläther (Versuch 30) selbst nach Wochen nur unvollständig mit Lithiumhydrid um. Die Reaktionen verlaufen wesentlich übersichtlicher als in den obigen Fällen:



Umsetzung (X) verläuft bei Raumtemperatur in Benzol oder Petroläther unvollständig, bei 80^0 bzw. 95^0 etwas schneller, jedoch ebenfalls unvollständig (Versuche 31 u. 32). Stufe (XI) unterbleibt. Ohne Lösungsmittel läuft (X) bei 120^0 innerhalb von 2 Stunden quantitativ, (XI) zu ca. 20% ab. Beständige Komplexe mit Lithiumhydrid fehlen (Versuch 33). Da sowohl Ausgangsmaterialien als auch Reaktionsprodukte ähnliche Löslichkeit und Flüchtigkeit aufweisen, gelingt eine Isolierung reiner Verbindungen schlecht.

Aluminiumdiäthylchlorid setzt sich bei Raumtemperatur nicht mit Natriumhydrid um (Versuch 29).

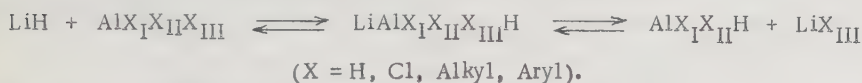
e) Aluminiumäthylchlorid setzt sich besonders leicht mit Alkalihydriden um:



Mit Lithiumhydrid läuft Umsetzung (XII) und (XIII) bei 0^0 in Benzol oder Petroläther nur unvollständig ab (Versuche 34, 35, 37) während (XIV) unterbleibt. Bei Raumtemperatur oder bei 80^0 vollzieht sich eine exotherme Umsetzung (Versuche 35 u. 38) unter quantitativem Ablauf von (XII) und (XIII), während (XIV) in geringerem Umfang (in Benzol bei 80^0 jedoch weitgehend) verifiziert wird.

Mit Natriumhydrid läuft in Benzol Umsetzung (XII) bei Raumtemperatur spontan ab, während (XIII) nur äusserst langsam und (XIV) nicht auftritt (Versuch 36).

f) Primärstufe jeder Hydrierung ist eine Addition von Lithiumhydrid, auf die ein Zerfall des Komplexes unter LiCl-Abscheidung folgt:



Die graduellen Unterschiede im Verlauf der Hydrierungen lassen sich vornehmlich auf die chemischen Eigenschaften von Verbindungspartnern und Lösungsmittel zurückführen. Den stärksten Einfluss übt einerseits die Stabilität der Verbindung LiX_III aus, die den Zerfall des Komplexes begünstigt, andererseits die Solvation durch das Lösungsmittel, die komplexstabilisierend wirkt. In zweiter Linie sind die graduellen Unterschiede zurückzuführen auf verschiedene Elektronegativität der Gruppen X, wobei die Stabilität des Komplexes mit der Elektronegativität von X wächst.

Weiterhin wird der Verlauf einer Hydrierung beeinflusst durch die Löslichkeit von Ausgangsmaterial und Zwischenverbindungen. Unlösliche Stoffe reagieren naturgemäss nicht mit ebenfalls unlöslichem Lithiumhydrid. Auch sterische Effekte können die Komplexbildung beeinflussen.

Sekundäre Disproportionierung der Umsetzungsprodukte bewirkt weitere Komplikationen. Ihr Umfang nimmt im allgemeinen mit steigendem Wasserstoff-Gehalt und steigender Temperatur zu, wobei letztere zusätzlich die Pyrolyse der AlH_3 -Komponente fördert. Solvation behindert dagegen die Disproportionierung.

4. Umsetzung von Lithiumphenyl mit Aluminiumhydrid und Lithiumalanat in Äther

a) Die Verbindung $\text{Li}_2\text{AlPh}_2\text{H}_3$ entsteht durch Umsetzung ätherischer Lösungen im Sinne der Gleichung



Sie wird aus der Ätherlösung mittels Petroläther gefällt und stellt alsdann ein gelbes Öl dar (Versuch 40). Mit LiH können weitere Addukte gebildet werden, die sich, wie der Komplex selbst, langsam unter LiH-Abscheidung zersetzen:



b) Die Verbindung LiAlPhH_3 bildet sich durch Umsetzung ätherischer Lösungen im Sinne der Gleichung



Der stabile, leicht ätherlösliche Komplex kann bei 50° völlig von Äther befreit werden und ist dann in Äther, Benzol und Cyclohexan nur schlecht, in Tetrahydrofuran dagegen exotherm löslich. In Äther liegt er dimer vor (Versuch 41).

c) Ein Komplex $\text{LiAl}_3\text{PhH}_9$ konnte durch konduktometrische Titration nachgewiesen werden (Versuch 39).

d) Setzt man ätherische Lösungen von Aluminiumwasserstoff mit überschüssigem Lithiumphenyl im Sinne der Gleichung



um, so verläuft die Reaktion nicht vollständig; die spontan auftretenden Niederschläge enthalten noch überschüssiges LiPh. Hierfür sind sterische oder kinetische Behinderungen verantwortlich (Versuch 42).

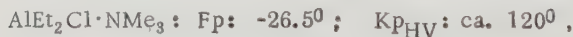
e) Die Verbindung $\text{Li}_2\text{AlPhH}_4$ konnte durch konduktometrische Titration nachgewiesen werden (Versuch 43). Ihre experimentelle Isolierung scheiterte: Setzt man ätherische Lösungen im Sinne der Gleichung



um, so scheiden sich im Rahmen einer heftigen Reaktion Niederschläge aus (Versuch 44). Diese entsprechen jedoch nicht obiger Verbindung, sondern stellen ein Gemisch verschiedener sekundärer Zersetzungsprodukte dar.

5. Amin-Addukte von Organoaluminiumverbindungen

a) Die Amin-Addukte der Organoaluminiumchloride



entstehen durch glatte Addition der reinen Komponenten bei Raumtemperatur (Versuche 45, 46) oder durch Umsetzung benzolischer Lösungen (Versuche 47 u. 48) bei Raumtemperatur bzw. 80°, z.B. gemäss



Sie stellen stabile Verbindungen dar, die meist unzersetzt im Hochvakuum destilliert werden können. Nur die Verbindung $\text{AlPh}_2\text{Cl} \cdot \text{NEt}_3$ erleidet hierbei teilweise Disproportionierung nach



- b) Setzt man die Verbindung AlEtCl₂·NEt₃ bei 80⁰ in Benzol mit Lithiumhydrid um, so läuft die Reaktion



innerhalb 8 Stunden quantitativ ab. Disproportionierung tritt nicht ein, doch erfolgen Verluste an NEt₃ (Versuch 49).

Die analoge Umsetzung



läuft in Benzol bei 80⁰ innerhalb 12 Stunden quantitativ ab. Gleichzeitig erfolgt jedoch teilweise Disproportionierung und Pyrolyse (Versuch 50):



- c) Die Verbindung AlPh₂H·NMe₃ entsteht durch direkte Addition bei -20⁰ gemäss:



Sie ist bis ca. 100⁰ völlig stabil. Bei weiterer Erwärmung spaltet sie langsam Trimethylamin ab und schmilzt schliesslich unter dem eigenen Zersetzungsdruck bei 160⁰-165⁰, wobei teilweise Zersetzung in Aluminium und Wasserstoff eintritt (Versuch 51).

D. Literatur

- 1) R.W. PARRY u. D.H. CAMPBELL 1953 Dissertation D.H. Campbell
Michigan, U.S.A.
- 2) R.W. PARRY u. T.C. BISSOT 1955 Journ.Amer.Chem.Soc. 77, 3481.
- 3) R.W. PARRY u. T.C. BISSOT 1955 Journ.Am.Chem.Soc. 77, 3481
(Fussnote).
- 4) L.W. JONES u. R.T. MAJOR 1928 Journ.Am.Chem.Soc. 50, 2744.
- 5) N.G. GAYLORD 1956 Reduction with Complex
Metal Hydrides, Seite 807.
- 6) N.G. GAYLORD 1956 Reduction with Complex
Metal Hydrides, Seite 816.
- 7) N.L. PADDOCK 1951 Nature 167, 1070.
- 8) M.J. HATCH u. D.J. CRAM 1953 Journ.Am.Chem.Soc. 75, 38.
- 9) W.R. DUNSTAN u. E. GOULDING 1899 Journ.Chem.Soc. 75, 1009.
- 10) O.L. BRADY u. 1926 Journ. Chem.Soc. 1926, 2407.
R.F. GOLDSTEIN
- 11) A.V. GROSSE u. J.M. MAVITY 1940 Journ.Org.Chem. 5, 117.
- 12) E. KRAUSE u. P. DITTMAR 1930 Berichte 63, 2401.
- 13) E. WIBERG u. M. MARTIN 1956 Diplomarbeit M.Martin
Universität München.
- 14) E. WIBERG u. M. MARTIN 1956 Diplomarbeit M.Martin, Seite 2.
- 15) E. WIBERG u. M. MARTIN 1956 Diplomarbeit M.Martin, Seite 46.
- 16) E. WIBERG u. O. STECHER 1942 Berichte 75, 2003.
- 17) H.I. SCHLESINGER 1951 Journ.Am.Chem.Soc. 73, 4585.
- 18) H.I. SCHLESINGER 1953 Journ.Am.Chem.Soc. 75, 835.
- 19) E. WIBERG u. H. NÖTH 1954 Dissertation H. Nöth, München.
- 20) K. ZIEGLER 1952 Angewandte Chemie 64, 323, 330.
- 21) K. ZIEGLER 1954 Annalen 589, 95.
- 22) A.V. GROSSE u. I.M. MAVITY 1940 Journ.Org.Chem. 5, 117.
- 23) E. KRAUSE u. P. DITTMAR 1930 Berichte 63, 2401.
- 24) E. WIBERG u. G.N. SCHRAUZER 1955 Diplomarbeit G.N. Schrauzer,
München.
- 25) E. WIBERG u. G.N. SCHRAUZER Unveröffentlicht.
- 26) G. WITTIG 1950 Annalen 566, 113.
- 27) E. WIBERG u. O. STECHER 1948 Fiat Reviews 24, 162.
- 28) T.C. BISSOT, R.W. PARRY 1958 Journ.Am.Chem.Soc. 80, 1868.
u. D.H. CAMPBELL
- 29) T.C. BISSOT, R.W. PARRY 1958 Journ.Am.Chem.Soc. 80, 1549.
u. D.H. CAMPBELL
- 30) T.C. BISSOT, R.W. PARRY 1957 Journ.Am.Chem.Soc. 79, 796.
u. D.H. CAMPBELL
- 31) G. WITTIG 1950 Angewandte Chemie 62, 232.

Lebenslauf

Ich, Max Martin, wurde am 22.1.1928 als Sohn des Prokuristen Max Martin und seiner Ehefrau Angelika, geb. Dussler, zu München geboren.

Nach vierjährigem Besuch der Volksschule in München trat ich 1938 in die „Oberschule für Jungen an der Siegfriedstrasse“ ein, wo ich auch am 12.7.1946 das Reifezeugnis erwarb. Die einzige Unterbrechung meiner Münchener Schulzeit bildete das Jahr 1943/44, in dem ich die 6.Klasse der Oberschule zu Weilheim besuchte.

Nach Ableistung der obligatorischen Aufbauarbeitspflicht wurde ich am 17.9.1947 in die Ludwig-Maximilians-Universität, Fach Chemie, aufgenommen, wo ich das gesamte Studium absolvierte. Die Diplom-Chemiker-Vorprüfung legte ich am 19.12.1951, die Diplom-Chemiker-Hauptprüfung am 21.5.1954 ab und erhielt nach der unter Leitung von Herrn Prof. Dr.-Ing. E.Wiberg durchgeführten Diplomarbeit am 5.4.1956 den akademischen Grad Diplom-Chemiker. Ebenfalls unter Leitung von Herrn Prof. Dr.-Ing. E.Wiberg führte ich die vorliegende Arbeit am Anorganisch-Chemischen Institut der Universität München durch.

